

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ**

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

**STANOVENÍ ORGANICKÝCH SLOUČENIN VE VZORCÍCH  
BIOUHLU ZÍSKANÝCH MIKROVLNOU TOREFAKCÍ  
BIOMASY**

DETERMINATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN BIOCHAR PRODUCED BY MICROWAVE  
TORREFACTION OF BIOMASS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Jiří Meindl**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Ludmila Mravcová, Ph.D.**

**BRNO 2019**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1328/2018 Akademický rok: 2018/19  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Student: **Bc. Jiří Meindl**  
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Vedoucí práce: **Ing. Ludmila Mravcová, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Stanovení organických sloučenin ve vzorcích biouhlu získaných mikrovlnou torefakcí biomasy

### Zadání diplomové práce:

1. Provést literární rešerši na téma diplomové práce s důrazem na využití separačních a tandemových technik pro stanovení organických látek v biouhlu.
2. Optimalizovat metodu extrakce, přečištění a vlastní analýzy extraktů z biouhlu především pro polycyklické aromatické uhlovodíky.
3. Provést analýzu různých typů biouhlu.
4. Získaná data vhodně zpracovat.

### Termín odevzdání diplomové práce: 10. 5. 2019

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.



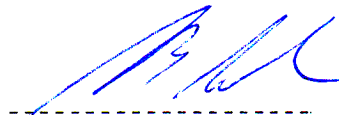
Bc. Jiří Meindl  
Student



Ing. Ludmila Mravcová, Ph.D.  
Vedoucí práce



doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.  
Ředitel ústavu



prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan

V Brně, dne 31. 1. 2019

# Abstrakt

Tato práce je zaměřena na stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků (PAHs) obsažených v sušeném peletizovaném kalu a peletizovaném biouhlu. Biouhly byly připraveny mikrovlnnou torefakcí z předpřipraveného čistírenského kalu. Bylo analyzováno a kvantifikováno 34 standardizovaných sloučenin PAHs ve dvou sériích měření.

První série s názvem „Sada 1“ je zaměřena na porovnání extrakčních metod pro vzorky čistírenských kalů a biouhlů. V Sadě 1 byly porovnány účinnosti zvolených typů extrakčních rozpouštědel nebo jejich směsí porovnáním výtěžků 34 standardizovaných PAHs ve vzorku biouhlu a čistírenského kalu. Dále byl porovnán celkový výtěžek sumy PAHs a počet kvantifikovaných sloučenin v analyzovaných vzorcích.

Nejslibnější z extrakčních metod byla použita pro analýzu vzorků v druhé sérii, nazvané „Sada 2“. V Sadě 2 byly porovnány rozdílné vzorky v kategorii stejných typů vzorků (tj. biouhel, kal). Rozdíly mezi vzorky spočívaly v původu kalů (malá nebo velká čistírna odpadních vod na počet EO) a přidaných aditiv (celulóza, plevy, seno), které sloužily jako modifikátory v procesu mikrovlnné torefakce. Cílem správného výběru kalu a vhodného aditiva bylo snížení tvorby PAHs během pyrolýzního procesu a vzorcích biouhlů.

# Abstract

The thesis is focused on a determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contained in dried pelletized sewage sludge and pelletized biochar. Biochars were made in mild conditions by microwave torrefaction of prepared sewage sludge. There were analyzed and quantified the 34 of standardized PAHs compounds in two series.

The first serie, also called “Sada 1”, has been aimed at comparison of extraction methods for the chosen sample of sewage sludge and the sample of biochar. In serie “Sada 1”, there were compared efficiencies of chosen type of solvent or solvent mixture by comparison of yields for 34 standardized analytes in a sample of biochar and a sample of sewage sludge. There were compared also to total yields of PAHs and to number of quantified compounds in analyzed samples.

The most reliable extraction method has been used for the next analyses of samples in the second serie called “Sada 2”. In Sada 2, there were compared different samples of the same type (e.g. biochar, sludge). The origin of sewage sludge (small or big sewage treatment plant expressed as PE) and used additives (cellulose, chaff, hay) as modifiers for torrefaction process were variables for different type of sample. The results of analysis were identification of the most suitable sewage sludge and additive to be used as modifier for microwave torrefaction process. The main goal of correctly chosen sludge and additive was to minimize production of PAH's during torrefaction and in samples of biochar.

# Klíčová slova

biouhel, čistírenský kal, mikrovlnná torrefakce, pyrolýza, PAHs, organická analýza, GC/MS, TOF, GCxGC, PSE, extrakce rozpouštědly

# Key words

biochar, sewage sludge, microwave assisted torrefaction, pyrolysis, PAHs, organic analysis, GC/MS, TOF, GCxGC, PSE, solvent extraction

# Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

---

podpis studenta

# Poděkování

Rád bych zde poděkoval vedoucí své diplomové práce paní Ing. Ludmile Mravcové Ph.D. za její cenné rady, trpělivost a čas, který mi věnovala během konzultací mé diplomové práce. Ústavu Chemie a technologie ochrany životního prostředí, kteří mě mezi sebe přijali do přátelského kolektivu. Velké díky patří také Fakultě chemické VUT v Brně, kde jsem měl možnost získat spoustu znalostí během svého studia a také za vytvoření podmínek, bez kterých by práce nemohla být zrealizována.

Mimo fakultu bych chtěl poděkovat výzkumnému centru AdMaS, za nabídnutou spolupráci a možnost přispět svým dílem k výzkumu zpracování odpadních kalů. Velké poděkování si zaslouží i moji blízcí, kteří mě během diplomové práce soustavně podporovali a byli mi oporou.

# Obsah

ABSTRAKT.....	II
ABSTRACT.....	III
KLÍČOVÁ SLOVA.....	IV
KEY WORDS.....	IV
PROHLÁŠENÍ.....	V
PODĚKOVÁNÍ.....	V
OBSAH.....	VI
REJSTŘÍK TABULEK.....	VIII
REJSTŘÍK OBRÁZKŮ.....	IX
REJSTŘÍK ZKRATEK.....	X
<b>KAPITOLA 1.....</b>	<b>1</b>
ÚVOD.....	1
<b>KAPITOLA 2.....</b>	<b>3</b>
TEORETICKÁ ČÁST.....	3
2.1    Obecná teorie.....	3
2.2    Vztahy použité k výpočtům.....	4
2.2.1    Výpočet koncentrace analytů z kalibračních přímek.....	4
2.2.2    Limity detekce a kvantifikace.....	4
<b>KAPITOLA 3.....</b>	<b>5</b>
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	5
3.1    Vzorky biouhlů.....	5
3.1.1    Charakteristika vzorků.....	7
3.1.2    Pyrolýzní podmínky.....	7
3.2    Standardy, chemikálie a laboratorní materiál.....	9
3.3    Použitá instrumentace.....	10
3.4    Technické plyny.....	11
3.5    Ostatní laboratorní pomůcky.....	11
3.6    Software.....	11
3.7    Příprava kalibrační řady.....	12
3.8    Preanalytická úprava vzorků.....	12
3.8.1    Mletí.....	12
3.8.2    PSE extrakce.....	13
3.8.3    Přečištění pomocí sloupcové chromatografie.....	15
3.9    Analýza vzorků.....	19
3.9.1    Nastavené parametry GC/TOF-MS.....	20
3.9.2    Nastavené parametry GCxGC/TOF-MS.....	21
<b>KAPITOLA 4.....</b>	<b>23</b>
VÝSLEDKY A DISKUZE.....	23
4.1    Kalibrace dle standardu 38 PAHs.....	23
4.2    Analýza vzorků.....	35



4.2.1	Optimalizace extrakční metody – Sada 1 .....	35
4.2.2	Vzorky kalů a biouhlů – Sada 2 .....	39
<b>KAPITOLA 5</b>	.....	<b>48</b>
ZÁVĚR	.....	48
BIBLIOGRAFIE	.....	49

# Rejstřík tabulek

Tabulka 1: Specifikace vzorků analyzovaného sušeného kalu .....	7
Tabulka 2: Specifikace vzorků analyzovaných biouhlů .....	7
Tabulka 3: Nastavené podmínky torefakce .....	7
Tabulka 4: Parametry extrakčních programů.....	14
Tabulka 5: Nastavení parametrů GC/TOF-MS.....	20
Tabulka 6: Teplotní program GC .....	20
Tabulka 7: Nastavení parametrů GCxGC/TOF-MS .....	21
Tabulka 8: Teplotní program GCxGC.....	22
Tabulka 9: Proměnné regresních přímek 34 analytů PAHs Sady 1 s retenčními časy (R.T.) a relativní hmotností iontu (m/z) zvoleného pro kvantifikaci analytu.....	26
Tabulka 10: Proměnné regresních přímek 34 analytů PAHs Sady 2 s retenčními časy (R.T.) a relativní hmotností iontu (m/z) zvoleného pro kvantifikaci analytu.....	30
Tabulka 11: Porovnání výtěžků extrakčních rozpouštědel a extrakčních směsí pro sušený čistírenský kal s kódovým označením 126 206.....	36
Tabulka 12: Porovnání výtěžků extrakčních rozpouštědel a extrakčních směsí pro vzorek biouhlu s kódovým označením 226 251.....	38
Tabulka 13: Koncentrace stanovovaných PAHs ve vzorcích extraktů čistírenských kalů .....	40
Tabulka 14: Koncentrace stanovovaných PAHs ve vzorcích extraktů biouhlů .....	44

# Rejstřík obrázků

Obrázek 1: Sušený peletizovaný kal (vzorek 114 210).....	5
Obrázek 2: Peletizovaný biouhel (vzorek 214 191) .....	6
Obrázek 3: Graf časového průběhu vývoje teplot během pyrolýzy .....	8
Obrázek 4: Mlecí kapsle s kuličkami z tvrzené oceli (součást oscilačního mlýnu MM 200) ....	12
Obrázek 5: Oscilační mlýn MM 200 (Retsch Verder s.r.o., Česká republika) .....	13
Obrázek 6: Tlakový kapalinový extraktor One-PSE (ACH AVČR, SEKO-K spol s.r.o. Brno) 15	
Obrázek 7: Rotační vakuová odparka Rotavapor R-205 (BÜCHI Labortechnik AG, Švýcarsko) .....	16
Obrázek 8: Koncentrátor EVATERM (Labicom s.r.o., ČR).....	17
Obrázek 9: Přечиštění vzorků pomocí sloupcové chromatografie .....	18
Obrázek 10: Hmotnostní spektrometr LECO Pegasus IVD s plynovým chromatografem Agilent 6890A a autosamplerem Agilent 7683 (LECO, USA) .....	19
Obrázek 11: Grafické znázornění teplotního programu GC .....	21
Obrázek 12: Grafické znázornění teplotního programu GCxGC.....	22
Obrázek 13: Příklad chromatogramu kalibračního vzorku PAHs ( $c = 1 \mu\text{g/ml}$ ).....	23
Obrázek 14: 2D chromatogram kalibračního vzorku PAHs ( $c = 1 \mu\text{g/ml}$ ).....	24
Obrázek 15: Grafické znázornění regresní přímky pyrenu pro Sadu 1 – měření kalibrace na začátku sekvence s vysokým $R^2$ .....	25
Obrázek 16: Grafické znázornění regresní přímky pyrenu pro Sadu 1 – měření kalibrace na konci sekvence s nízkým $R^2$ .....	25
Obrázek 17: Chromatogram čistírenského kalu 126 206 měřený GC/TOF-MS .....	42
Obrázek 18: Chromatogram čistírenského kalu 126 206 měřený GCxGC/TOF-MS.....	43
Obrázek 19: Chromatogram biouhlu 226 251 měřený GC/TOF-MS .....	47
Obrázek 20: Chromatogram biouhlu 226 251 měřený GCxGC/TOF-MS.....	47

# Rejstřík zkratek

Zkratka	Celé znění
c	koncentrace analytu uvedená v µg/kg, µg/ml nebo ng/ml
ČOV	čistírna odpadních vod
CSD	koncentrace směrodatné odchylky analytu uvedená v µg/kg
DCM	dichlormethan (CAS: 75-09-2)
DCM:H	směs rozpouštědel dichlormethan a <i>n</i> -hexan v poměru 1:1
DCM:T	směs rozpouštědel dichlormethan a toluen v poměru 1:1
DCM:T:H	směs rozpouštědel dichlormethan, toluen a <i>n</i> -hexan v poměru 4:3:3
EO	kapacita ČOV vztažená na počet ekvivalentních obyvatel
EPA	Environmental Protection Agency
GC	plynová chromatografie/plynový chromatograf
GC/TOF-MS	plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem pracujícím na principu doby letu analyzovaného iontu
GCxGC	komprehenzivní dvoudimenzionální plynová chromatografie
GHG	skleníkový plyn z en. " <i>Greenhouse gas</i> "
LODs	limity detekce analytu
LOQs	limity kvantifikace analytu
MS	hmotnostní spektrometrie/hmotnostní spektrometr
PAHs	polycyklické aromatické uhlovodíky
PE	population equivalent, česky "ekvivalent obyvatel"
PSE	tlaková kapalinová extrakce, z en. " <i>Pressurized solvent extraction</i> "
PTFE	polytetrafluorethylen, teflon
R <sup>2</sup>	koeficient determinace regresní analýzy
RSD	relativní směrodatná odchylka z en. " <i>Relative standard deviation</i> "
RVO	rotační vakuová odparka
S/N	poměru signál/šum z en. " <i>Signal/noise ratio</i> "
SD	směrodatná odchylka z en. " <i>Standard deviation</i> "
TOF-MS	hmotnostní spektrometr analyzující ionty na principy doby letu z en. " <i>Time of flight</i> "

# Kapitola 1

## Úvod

Objevem ohně se pro naše předky stala biomasa dominantním zdrojem energie. Stejně jako je tomu dnes v zemích třetího světa, které trpí omezeným pokrytím elektrifikací a omezenou infrastrukturou zajišťující dodávky fosilních paliv, bylo používáno dřevo jako palivo v domácnostech, k vaření a vytápění příbytků. Biomasa byla také využívána jako palivo již od prvních začátků průmyslu, a to až do doby průmyslové revoluce, kdy bylo objeveno uhlí a zkonstruován první parní stroj. V dnešní době energetické zastoupení biomasy jako primárního zdroje energie dosahuje přibližně 10 % světové výroby energie.[1]

První zmínky využití procesu zuhelnňování se datují přibližně 4000 let př. n. l. do oblasti dnešní Číny a Indie. Dřevěné uhlí bylo v této oblasti využíváno při výrobě železa, redukci železných rud. Dnes je dřevěné uhlí stále využíváno jako palivo s vyšší energetickou hustotou než původní biomasa a taktéž produkující relativně malé množství kouře. Vzhledem k relativně velkému povrchu jsou uhly často využívány i jako sorbenty k přečišťování vod a v ostatních aplikacích vyžadujících odstranění nechtěných příměsí.[2]

V rámci snížení uhlíkové stopy roste v dnešní době v řadě vyspělých zemí zájem o využívání alternativních zdrojů primární energie, mezi které se řadí i biomasa. Vývoj na poli pyrolýzních procesů a torefakce biomasy umožňuje snížení spotřeby fosilních paliv v tepelných elektrárnách, ocelářském, cementárenském nebo chemickém průmyslu. Samostatné použití pyrolýzované biomasy jako energetického média může způsobovat snížení účinnosti výrobního procesu v určitých odvětvích průmyslu, ale ve většině případů lze určitý podíl fosilních paliv nahradit přídavkem biopaliv. Nahrazením určitého podílu fosilních paliv biopalivy jsou sníženy emise skleníkových plynů (GHG) a uhlíkové stopy produkované fosilními palivy. [3]

Biouhel je typem uhlí vzniklého pyrolýzním procesem a využívaného primárně jako půdní kondicionér zlepšující sorpční vlastnosti půd, výživový suplement chovu zvířat [4] a v neposlední řadě i jako příměs chlévské mrvy, kde zvyšuje sorpční vlastnosti vhodné pro snížení ztráty obsahu dusíku během doby zrání hnoje.[5] Při výrobě biouhlů vzniká jako vedlejší produkt nezanedbatelné množství dehtu, který je tvořen polycyklickými aromatickými uhlovodíky (PAHs).[6] Řada PAHs složených ze 4-5 kondenzovaných benzenových kruhů vykazuje karcinogenní a mutagenní vlastnosti.

Vlivem metabolismu jsou tyto prokancerogenní látky schopnými se vázat na DNA a rozrušovat báze a způsobovat tak chybné sekvence vedoucí k rakovinotvornému bujení.[7]

Vzhledem k vysoké sorpci PAHs k biouhlům a extrémních distribučních koeficientem  $K_D > 10^6$  L/kg PAHs [8] v biouhlech je jejich stanovení technicky složité. Experimentální část zaměřená na analýzu extraktů PAHs z biouhlů a čistírenských kalů byla inspirována postupy extrakce, přečištění a analýzy publikované v článku [9].

# Kapitola 2

## Teoretická část

### 2.1 Obecná teorie

Biomasa je z pohledu jejího energetického využití vstupní surovinou přírodního původu. Největší výhodou biomasy je fakt, že biomasa je obnovitelným zdrojem energie, který nepřispívá ke zvyšování uhlíkové bilance v podobě  $\text{CO}_2$  v atmosféře. [10]

K energetickému využití biomasy se v současné době využívají dva směry konverze biomasy na energii. Prvním z nich je biochemická konverze spočívající v aneobní nebo aerobní disgeci, dále je tento způsob konverze zajišťován fermentací nebo hydrolytickým rozkladem způsobeným enzymatickou činností nebo kyselým prostředím. Druhý způsob konverze využívá procesy termochemické, kdy nejčastějším energetickým využitím biomasy termochemickou konverzí je přímé spalování následované zplyňováním, karbonizací a pyrolýzou. [2]

Torefakce je termochemickým procesem podobným pyrolýze, avšak oproti pyrolýzním podmínkám se teplotní podmínky torefakce pohybují mezi 200-300°C. Také gradient ohřevu u torefakce, který dosahuje maximálních hodnot 50°C/min, je mnohem nižší než u pyrolýzy. Při torefakci je také prospěšná nenulová koncentrace kyslíku v reaktoru, která zlepšuje kvalitu výsledného produktu. Splnění těchto podmínek umožňuje narušení vláknité struktury biomasy a tvorbu biouhlů s nižší vloženou energií konverzního procesu. [12]

V procesu termické konverze dochází v nezanedbatelném množství k tvorbě dehtu. Dehet je viskózní kapalinou tmavohnědé až černé barvy a charakteristického zápachu. Je směsí velkého množství organických sloučenin vznikajících při termických rozkladech. Velké množství z těchto sloučen jsou kondenzované polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs), které jsou závažnými polutanty životního prostředí. V experimentální části bylo kvantifikováno 34 PAHs obsažených v biouhlech připravených torefakcí čistírenských kalů, z toho 15 PAHs je uvedeno v „Priority Pollutant List“ (EPA).[11]

## 2.2 Vztahy použité k výpočtům

### 2.2.1 Výpočet koncentrace analytů z kalibračních přímek

Koncentrace stanovovaných analytů PAHs

Obecný tvar rovnice kalibrační přímky

$$\text{Plocha píku} = a \cdot c + b \quad (1)$$

kde  $a$ ,  $b$  jsou proměnné funkce a  $c$  je koncentrace analytu v ng/ml

Přepočet koncentrace analyzovaného vzorku z ng/ml získaného přepočtem plochy píku analytu a rovnice kalibrační přímky analytu na ng/kg vztažené na analyzovaný vzorek o hmotnosti 1 kg.

$$c_m = \frac{c_k \cdot V_{\text{celk.}}}{m} \quad (2)$$

kde  $c_m$  je koncentrace analytu vztažené na analyzovaný vzorek o hmotnosti 1 kg,  $c_k$  je koncentrace analytu získaného přepočtem plochy píku analytu a rovnice kalibrační přímky,  $V_{\text{celk.}}$  je objem rozpouštědla s keeperem přečištěného vzorku ( $V_{\text{celk.}} = 3$  ml pro všechny vzorky),  $m$  je hmotnost analyzovaného vzorku

### 2.2.2 Limity detekce a kvantifikace

Limity detekce LODs byly vypočteny pro každý stanovovaný analyt jako trojnásobek hodnoty poměru signál/šum (S/N) vyhodnocené softwarem ChromaTOF.

$$\text{LOD} = 3 \cdot \frac{S}{N} \quad (3)$$

Limity kvantifikace LOQs byly vypočteny pro každý stanovovaný analyt jako desetinásobek hodnoty poměru signál/šum (S/N) vyhodnocené softwarem ChromaTOF.

$$\text{LOQ} = 10 \cdot \frac{S}{N} \quad (4)$$



## Kapitola 3

# Experimentální část

### 3.1 Vzorky biouhlů

Vzorky zpracovávané v této práci byly poskytnuty výzkumným centrem AdMaS, konkrétně výzkumnou skupinou EGAR, která se zabývá mikrovlnnou torefakcí čistírenského kalu, která představuje jednu z forem nízkoteplotní pyrolýzy.

Analyzovány byly vstupní produkty, tj. sušený peletizovaný čistírenský kal.



*Obrázek 1: Sušený peletizovaný kal (vzorek 114 210)*

Stejným způsobem jako vstupní produkty byly zpracovány a analyzovány výstupní produkty torefakce, tj. vzorky biouhlů.



*Obrázek 2: Peletizovaný biouhel (vzorek 214 191)*

Pro srovnání výsledků analýz byly vybrány vzorky z ČOV Brno – Modřice o projektované kapacitě 515 000 EO a ČOV Karlovy Vary – Drahovice o projektované kapacitě 80 000 EO.

Pro zlepšení kvality výsledného produktu byly čistírenské kaly ještě před peletizací obohaceny o organický modifikátor (plevy, odpad z celulózy, seno) v rozpětí 5-30 % hmotnosti peletizovaného kalu.

### 3.1.1 Charakteristika vzorků

Vzorky byly pojmenovány dle standardizovaného kódového označení.

Informace ke kódovému označení vzorku sušeného čistírenského kalu, konkrétně jeho původu a druhu přidaného modifikátoru, jsou uvedeny v Tabulka 1.

*Tabulka 1: Specifikace vzorků analyzovaného sušeného kalu*

Kódové označení	ČOV	Modifikátor
114 203	Brno – Modřice	5 % odpad z celulózy
124 207	Karlovy Vary – Drahovice	5 % odpad z celulózy
114 210	Brno – Modřice	30 % plevy
126 206	Karlovy Vary – Drahovice	30 % seno

Informace ke kódovému označení vzorku biouhlu, jako produktu vzniklého torefakcí peletizovaného sušeného kalu uvedeného v Tabulka 1, jsou uvedeny obdobně níže v Tabulka 2.

*Tabulka 2: Specifikace vzorků analyzovaných biouhlů*

Kódové označení	ČOV	Modifikátor
214 274	Brno – Modřice	5 % odpad z celulózy
224 228	Karlovy Vary – Drahovice	5 % odpad z celulózy
214 191	Brno – Modřice	30 % plevy
226 251	Karlovy Vary – Drahovice	30 % seno

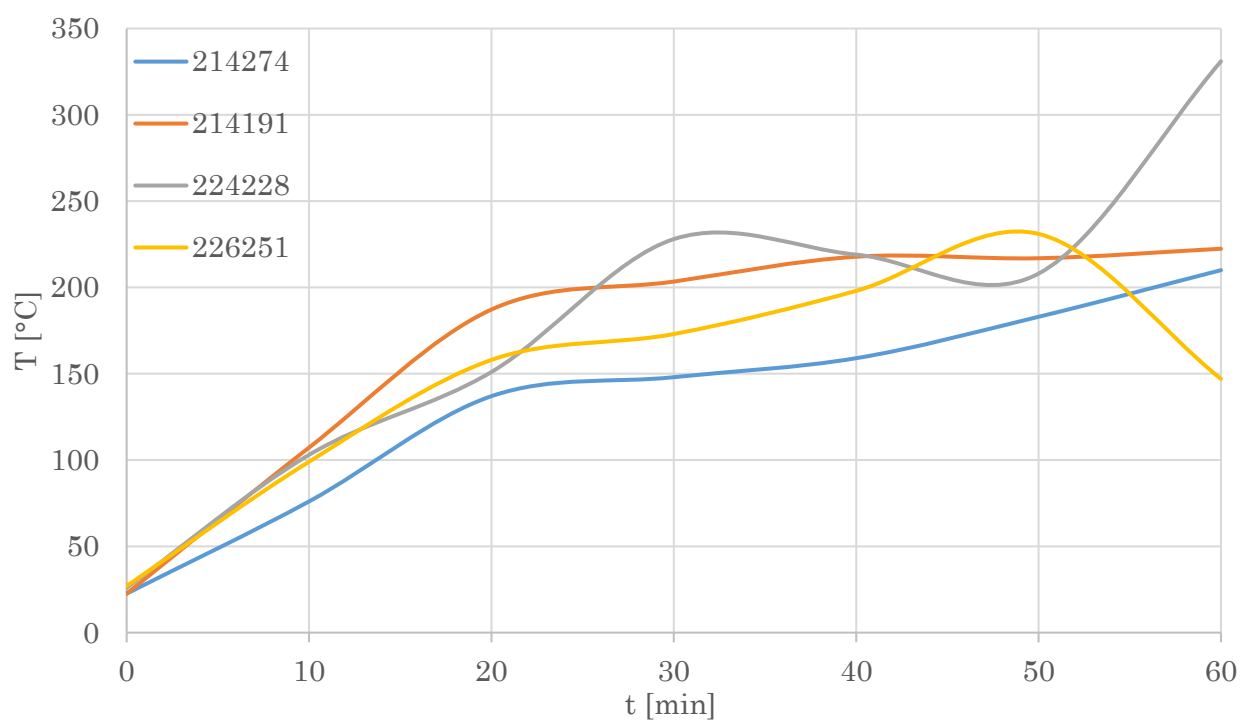
### 3.1.2 Pyrolýzní podmínky

Podmínky nastavení výkonu, vlnové délky mikrovln, vzdálenosti hladiny od vlnovodu a doba ozařování vzorku při mikrovlnné torefakci jsou uvedeny v Tabulka 3.

*Tabulka 3: Nastavené podmínky torefakce*

Výkon	Vlnová délka	Vzdálenost hladiny od vlnovodu	Doba ozařování
2,7 kW	60 mm	100 mm	60 min

Grafické znázornění časového průběhu vývoje teplot během pyrolýzy vzorků je uvedeno níže v Obrázek 3.



Obrázek 3: Graf časového průběhu vývoje teplot během pyrolýzy

## 3.2 Standardy, chemikálie a laboratorní materiál

- **PAH Standard** – směs 38 PAHs v DCM, certifikovaný referenční materiál, Part Number.: 93013 (Absolute Standards, Inc., USA)

Analyt	CAS No.	[µg/ml]
1-methylfenanthren	832-69-9	100
1-methylnaftalen	90-12-0	100
2,3,5-trimethylnaftalen	2245-38-7	100
2,3-benzofuran	271-89-6	100
2,6-dimethylnaftalen	581-42-0	100
2-methylnaftalen	91-57-6	100
3-methylcholanthren	56-49-5	100
7,12-dimethylbenzo[a]anthracen	57-97-6	100
Acenaften	83-32-9	100
Acenaftylen	208-96-8	100
Akridin	260-94-6	100
Anthracen	120-12-7	100
Benzo[a]anthracen	56-55-3	100
Benzo[a]pyren	50-32-8	100
Benzo[b]fluoranthren	205-99-2	100
Benzo[e]pyren	192-97-2	100
Benzo[ghi]perylen	191-24-2	100
Benzo[k]fluoranthren	207-08-9	100
Bifenyl	92-52-4	100
Chinolin	91-22-5	100
Chrysen	218-01-9	100
Dibenzo[a,h]anthracen	53-70-3	100
Dibenzofuran	132-64-9	100
Dibenzothiofen	132-65-0	100
Fenanthren	85-01-8	100
Fenanthridin	229-87-8	100
Fluoranthren	206-44-0	100
Fluorene	86-73-7	100
Indan	496-11-7	100
Inden	95-13-6	100
Indeno[1,2,3-cd]pyren	193-39-5	100
Indol	120-72-9	100
Isochinolin	119-65-3	100
Karbazol	86-74-8	100
Naftalen	91-20-3	100
Perylen	198-55-0	100
Pyren	129-00-0	100
Thianaften	95-15-8	100

- DICHLOROMETHAN – CHROMASOLV™, for pesticide residue analysis, čistota  $\geq 99,8\%$  (Honeywell Riedel-de Haen™, Německo)
- TOLUEN – HiPerSolv CHROMANORM®, for HPLC, čistota  $\geq 99,8\%$  (VWR Chemicals, USA)
- *n*-HEXAN – HiPerSolv CHROMANORM®, for HPLC, čistota  $\geq 97\%$  (VWR Chemicals, USA)
- ISOOKTAN – SupraSolv®, for GC (Supelco – Merck KGaA, Německo)
- UNDEKAN – purum, čistota  $\geq 97\%$  (Fluka, Německo)
- SILICA GEL 60 - vysoká čistota (Davisil Grade 635), 60-100 mesh (Sigma-Aldrich, Německo)
- HYDROMATRIX – Chem Tube-Hydromatrix (Agilent Technologies, USA)

### 3.3 Použitá instrumentace

- 2D Plynový chromatograf s TOF – MS detekcí (LECO, USA)
  - Hmotnostní spektrometr LECO Pegasus IVD s plynovým chromatografem Agilent 6890A a autosamplerem Agilent 7683
  - Primární kolona Rxi-5Sil MS (29,80 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m)
  - Sekundární kolona BPX–50 (1,80 m x 0,1 mm x 0,10  $\mu$ m)
- Koncentrátor EVATERM (Labicom s.r.o., ČR)
- Tlakový kapalinový extraktor One-PSE (ACH AVČR ve spolupráci se SEKO-K spol s.r.o. Brno)
- Ultrazvuková lázeň TESON 4 ultrasonic washing (Tesla, Česká republika)
- Rotační vakuová odparka Rotavapor R-205 s vyhřívanou vodní lázní B-490 (BÜCHI Labortechnik AG, Švýcarsko)
- Analytické váhy HR-120-EC (A&D Instruments, Japonsko)
- Oscilační mlýn MM 200 (Retsch Verder s.r.o., Česká republika)

### 3.4 Technické plyny

- Dusík 4.7 (Siad Czech spol. s.r.o., Česká republika)
- Helium 6.0 (Siad Czech spol. s.r.o., Česká republika)
- Kapalný dusík 4.7 (Linde Gas a.s., Česká republika)

### 3.5 Ostatní laboratorní pomůcky

- Kolony pro sloupcovou chromatografii s teflonovým kohoutem
- Mikrostríkačka Hamilton® 10 µl
- Mikropipety (100 µl, 200 µl, 1000 µl, 5 ml)
- Běžné laboratorní vybavení

### 3.6 Software

- MS Office 2019 – Excel, Word s editorem pro psaní rovnic MathType
- Citační manažer MENDELEY (Elsevier, Nizozemí)
- ChromaTOF verze 4.51.6.0, optimalizovaná pro Pegasus® (LECO, USA)
- ChemDraw Ultra 12.0.2.1076 (PerkinElmer, USA)

### 3.7 Příprava kalibrační řady

Pro přípravu kalibrační řady byl použit standard PAHs (směs 38 analytů) o koncentraci 100 µg/ml. 1 ml zásobního roztoku o koncentraci 10 µg/ml byl připraven do 1,8 ml vialky s PTFE septem smísením 100 µl zakoupeného standardu PAHs a 900 µl isooktanu.

Ze zásobního roztoku byla připravena kalibrační řada o koncentraci 1 µg/ml, 0,8 µg/ml, 0,5 µg/ml, 0,25 µg/ml, 0,1 µg/ml a 0,05 µg/ml. Pro každý vzorek bylo odpipetováno potřebné množství zásobního roztoku, které bylo v 1,8 ml vialce doředěno na celkový objem 1 ml. Byl použit stejný postup a rozpouštědlo jako na přípravu zásobního roztoku použitého pro přípravu kalibrační řady.

### 3.8 Preanalytická úprava vzorků

#### 3.8.1 Mletí

Pro každé mletí bylo odváženo přibližně 0,5 g peletizovaného vzorku, který byl umístěn do mlecí kapsle, kde byly peletky špachtlí nadrceny přibližně na fragmenty < 0,5 mm.

Před umístěním kapslí do oscilačního mlýnu byly ke vzorku přidány 2 ocelové mlecí kuličky a kapsle byla uzavřena a uchycena do oscilačního mlýnu.



*Obrázek 4: Mlecí kapsle s kuličkami z tvrzené oceli (součást oscilačního mlýnu MM 200)*



Pro vzorky peletizovaného kalu a biouhlu byly nastaveny parametry mletí na 18 min s frekvencí kmitu 25 Hz. Zvolenou metodou bylo dosaženo efektivního a reprodukovatelného mletí vzorků



*Obrázek 5: Oscilační mlýn MM 200 (Retsch Verder s.r.o., Česká republika)*

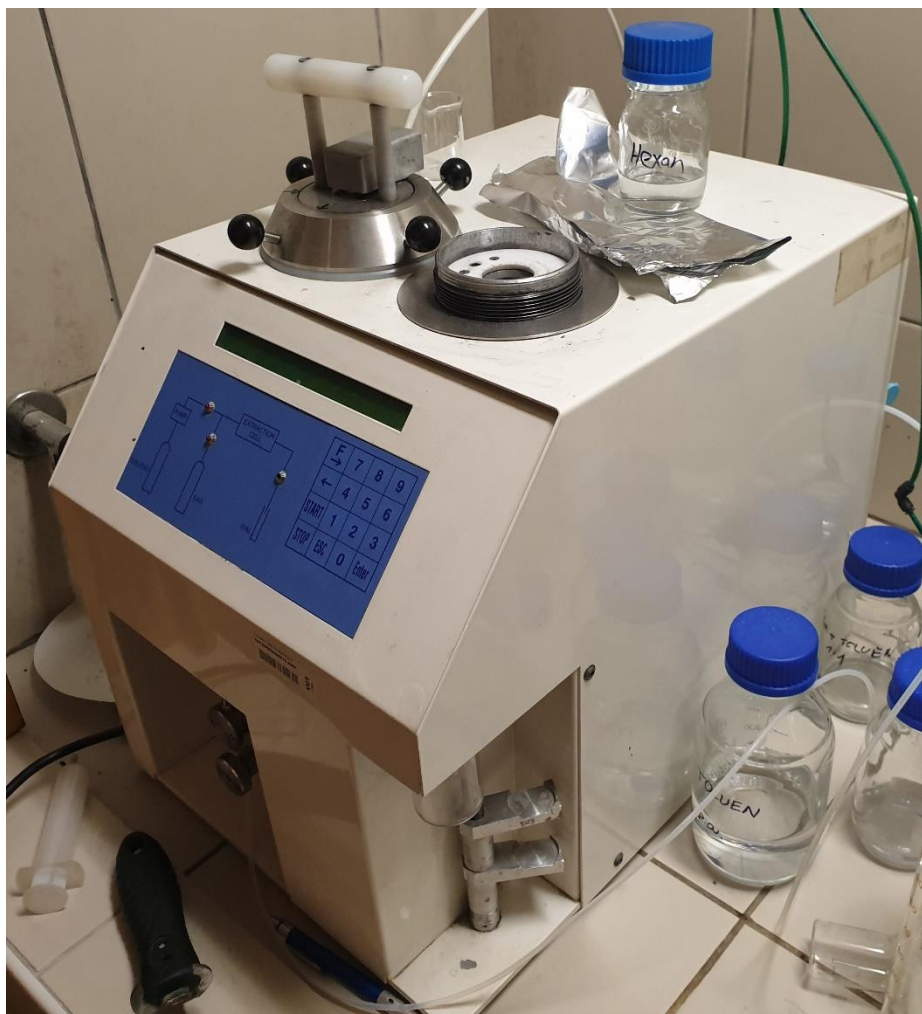
### 3.8.2 PSE extrakce

Pro PSE extrakci byly naváženy na analytických vahách přibližně 2,0000 g vzorků namletých kalů a biouhlů, jež byly smíchány s přibližně 1,0000 g hydromatrix. Připravená extrakční patrona pro PSE byla naplněna naváženou směsí a doplněna skleněnými kuličkami o průměru 1 mm přibližně 0,8 mm pod hrdlo patrony.

Extrakční patrona byla vložena do tlakového extraktoru One-PSE, kde byl před spuštěním nastaven extrakční program v závislosti na typu použitého extrakčního rozpouštědla. Parametry extrakce pro všechny typy použitých rozpouštědel jsou uvedeny v Tabulka 4.

Tabulka 4: Parametry extrakčních programů

<u>Extrakce DCM</u>		Extrakční metoda:	Static
Program č.:	5	Time:	20 min
T=	100°C	Pause:	0
	130		
p=	bar	Flush:	20s/1 min/2
počet cyklů:	2		solv./N2/cykly
<u>Extrakce TOLUEN</u>		Extrakční metoda:	Static
Program č.:	6	Time:	20 min
T=	130°C	Pause:	0
	130		
p=	bar	Flush:	20s/1 min/2
počet cyklů:	2		solv./N2/cykly
<u>Extrakce DCM:TOLUEN (1:1)</u>		Extrakční metoda:	Static
Program č.:	12	Time:	20 min
T=	115°C	Pause:	0
	130		
p=	bar	Flush:	20s/1 min/2
počet cyklů:	2		solv./N2/cykly
<u>Extrakce DCM:HEX (1:1)</u>		Extrakční metoda:	Static
Program č.:	14	Time:	20 min
T=	110°C	Pause:	0
	130		
p=	bar	Flush:	20s/1 min/2
počet cyklů:	2		solv./N2/cykly
<u>Extrakce DCM:T:HEX (4:3:3)</u>		Extrakční metoda:	Static
Program č.:	14	Time:	20 min
T=	110°C	Pause:	0
	130		
p=	bar	Flush:	20s/1 min/2
počet cyklů:	2		solv./N2/cykly



Obrázek 6: Tlakový kapalinový extraktor One-PSE (ACH AVČR, SEKO-K spol s.r.o. Brno)

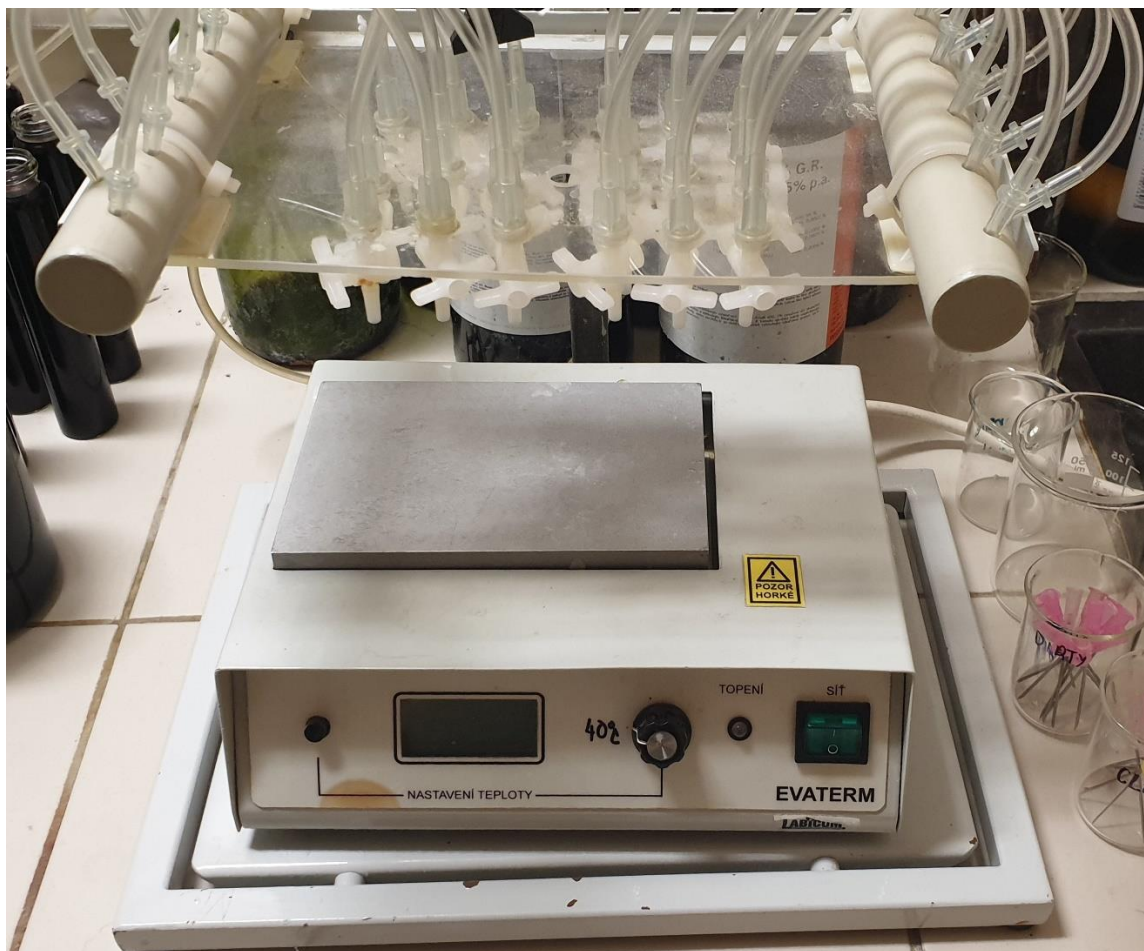
### 3.8.3 Přečištění pomocí sloupcové chromatografie

Extrahované vzorky byly zahuštěny na rotační vakuové odparce (RVO) a kvantitativně převedeny do 10 ml vialky s přibližně 1,5 ml aktivovaného silikagelu, na který byly extrakty nasorbovány a homogenizovány v připraveném silikagelu pomocí laboratorní špachtle.



*Obrázek 7: Rotační vakuová odparka Rotavapor R-205 (BÜCHI Labortechnik AG, Švýcarsko)*

Nasorbované a zahuštěné extrakty byly dosušeny mírným zahřátím pod proudem dusíku pomocí koncentrátoru EVATERM, kde byla nastavena teplota topné desky na 37° C.



Obrázek 8: Koncentrátor EVATERM (Labicom s.r.o., ČR)

Během vysoušení extraktů byly připraveny kolony pro sloupcovou chromatografii, které byly plněny za mokra aktivovaným silikagelem do *n*-hexanu. Po naklepání přibližně 15 cm vrstvy silikagelu v koloně byl *n*-hexan odpuštěn na úroveň silikagelu. Vysušený vzorek byl následně kvantitativně převeden na rozhraní *n*-hexanu a silikagelu v koloně.

Byla provedena frakcionace na silikagelové koloně. První frakce složená z alifatických uhlovodíků a silně nepolárních sloučenin byla eluována 10,0 ml *n*-hexanu a druhá frakce obsahující PAHs a více polární látky byla eluována 50 ml směsí DCM:*n*-hexan (1:1).

Eluát druhé frakce byl jímán do 50 ml varných baněk s plochým dnem. Ke každému přečištěnému vzorku bylo přidáno 200  $\mu$ l undekanu (keeper) a vzorek byl odpařen na RVO.





*Obrázek 9: Přečištění vzorků pomocí sloupcové chromatografie*

### 3.9 Analýza vzorků

Odpařené vzorky byly naředěny 2,80 ml isooktanu na celkový objem 3,00 ml. Do 1,8 ml vialky byl pro analýzu napipetován 1,00 ml připraveného vzorku.

Všechny vzorky byly analyzovány metodou GC/TOF-MS. Vzorky extrahované směsí DCH:toluen:*n*-hexan byly zároveň analyzovány metodou GCxGC/TOF-MS.

Kalibrační řada byla vždy dvakrát proměřena, a to na začátku a konci analýzy vzorků.

Blank byl proměřen pětkrát v rovnoměrném rozložení v sekvenci vzorků.



*Obrázek 10: Hmotnostní spektrometr LECO Pegasus IVD s plynovým chromatografem Agilent 6890A a autosamplerem Agilent 7683 (LECO, USA)*

### 3.9.1 Nastavené parametry GC/TOF-MS

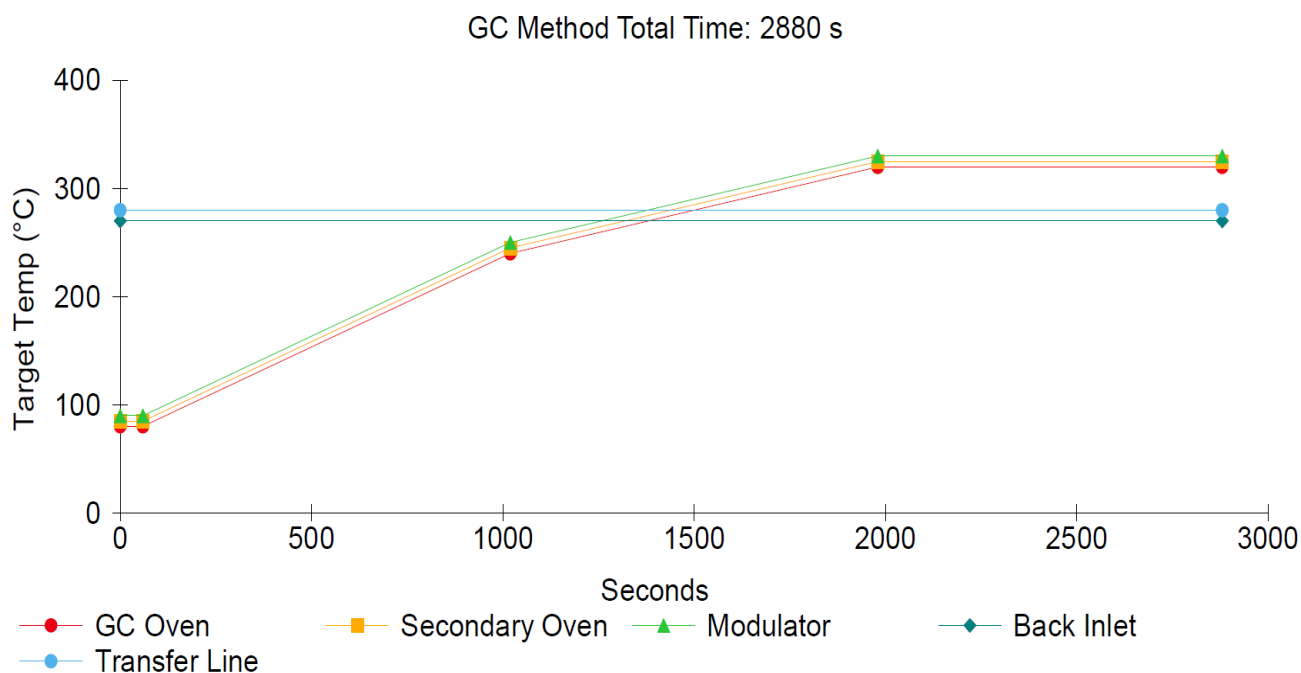
Tabulka 5: Nastavení parametrů GC/TOF-MS

Nastavení autosampleru	
Pre-Wash stříkačky isooktanem	3x
Pre-Wash stříkačky vzorkem	5x
Post-Wash stříkačky isooktanem	3x
Viscosity Delay	1 s
Nastavení GC	
Teplota injektoru	270 °C
Nástřik	1 µl
Teplota transferline	280 °C
Nosný plyn	helium
Typ injektoru	Split/Splitless
Mód injektoru	Splitless
Průtoková rychlost nosného plynu	1,00 ml/min, konstantní průtok
Uzavření děličového ventilu	60 s
Průtok děličem	35 ml/min
Celkový průtok nosného plynu	36 ml/min
Průtok po aktivaci spořiče	15 ml/min
Doba aktivace spořiče	5 min
Nastavení MS	
Začátek registrace spekter	500 s
Frekvence snímání spekter	10 spekter/s
Rozsah registrace m/z spekter	50–600
Extrakční frekvence	29 kHz
Teplota iontového zdroje	250 °C
Energie elektronů	70 eV
Napětí detektoru	1800 V

Tabulka 6: Teplotní program GC

Teplotní gradient	Cílová teplota			Izoterma
	primární	sekundární	modulátor	
[°C/min]	[°C]	[°C]	[°C]	[min]
Start	80	85	90	1
10	240	245	250	0
5	320	325	330	15





Obrázek 11: Grafické znázornění teplotního programu GC

### 3.9.2 Nastavené parametry GCxGC/TOF-MS

Tabulka 7: Nastavení parametrů GCxGC/TOF-MS

Nastavení autosampleru	
Pre-Wash stříkačky isooktanem	3x
Pre-Wash stříkačky vzorkem	5x
Post-Wash stříkačky isooktanem	5x
Viscosity Delay	1 s
Nastavení GC	
Teplota injektoru	270 °C
Nástřik	1 µl
Teplota transferline	280 °C
Nosný plyn	helium
Typ injektoru	Split/Splitless
Mód injektoru	Splitless
Průtoková rychlost nosného plynu	1,00 ml/min, konstantní průtok
Uzavření děličového ventilu	60 s
Průtok děličem	30 ml/min
Celkový průtok nosného plynu	31 ml/min
Průtok po aktivaci spořiče	15 ml/min
Doba aktivace spořiče	5 min

### Nastavení modulace

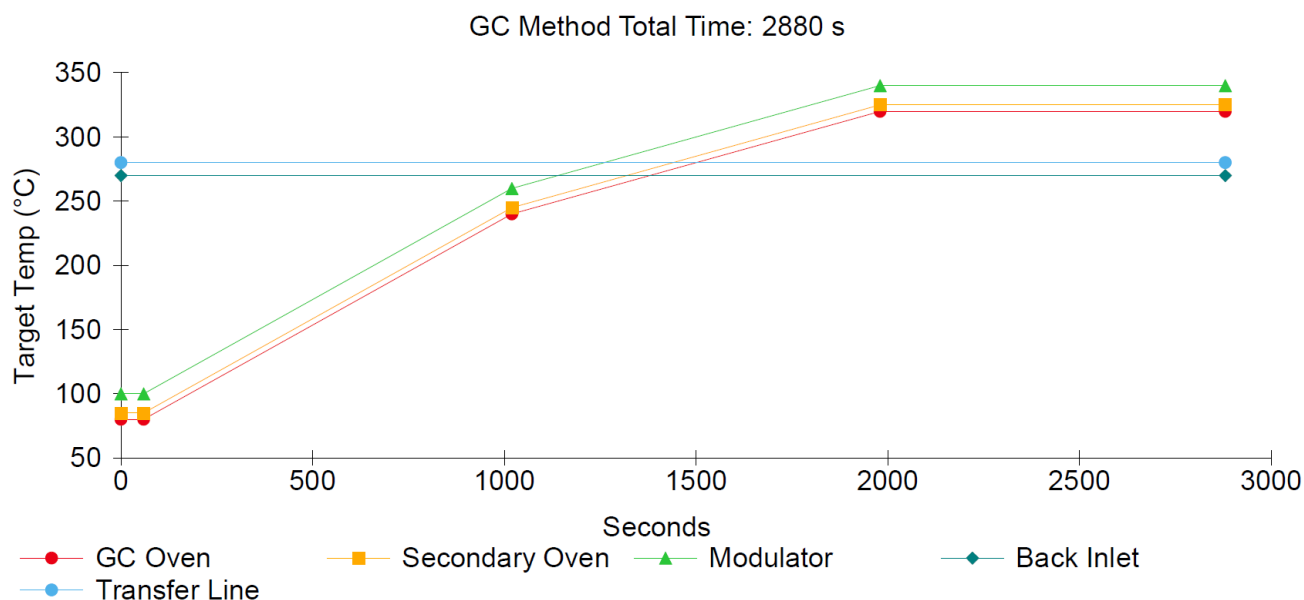
Modulační perioda	5 s
Interval pulzního zahřátí	1,30 s
Interval chlazení	1,20 s

### Nastavení MS

Začátek registrace spekter	540 s
Frekvence snímání spekter	200 spekter/s
Rozsah registrace m/z spekter	50–600
Extrakční frekvence	29 kHz
Teplota iontového zdroje	250 °C
Energie elektronů	70 eV
Napětí detektoru	1800 V

Tabulka 8: Teplotní program GCxGC

Teplotní gradient	Cílová teplota			
	primární	sekundární	modulátor	Izoterma
[°C/min]	[°C]	[°C]	[°C]	[min]
Start	80	85	100	1
10	240	245	260	0
5	320	325	340	15



Obrázek 12: Grafické znázornění teplotního programu GCxGC

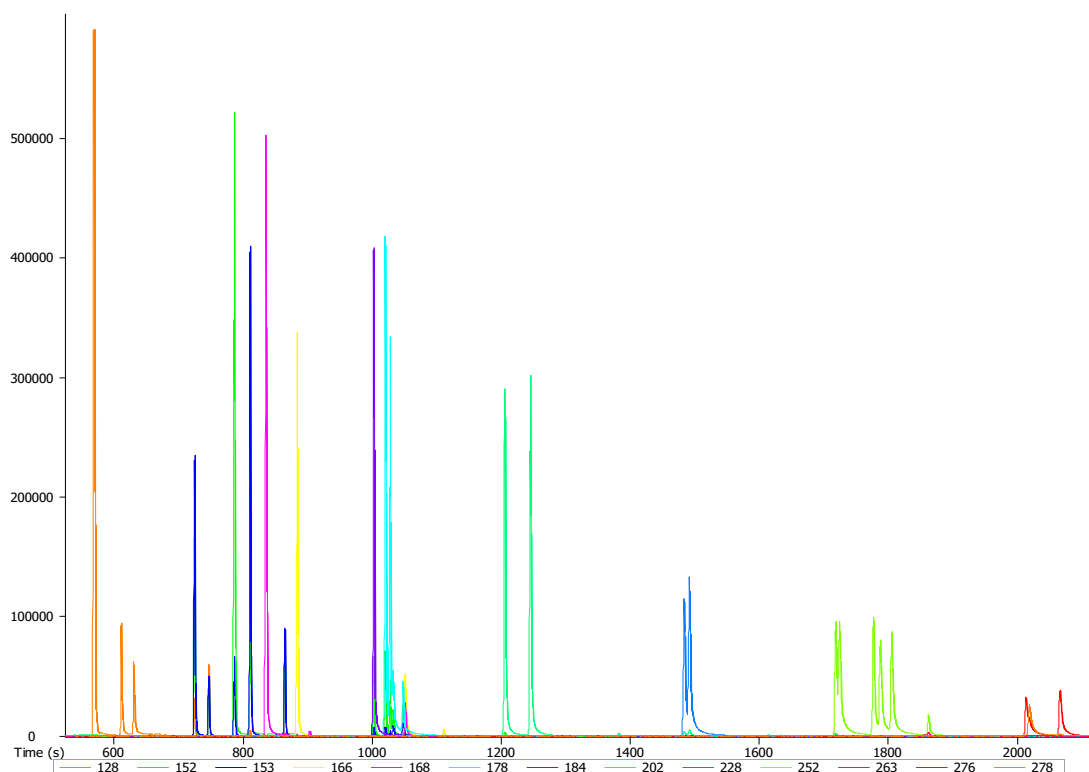
## Kapitola 4

# Výsledky a diskuze

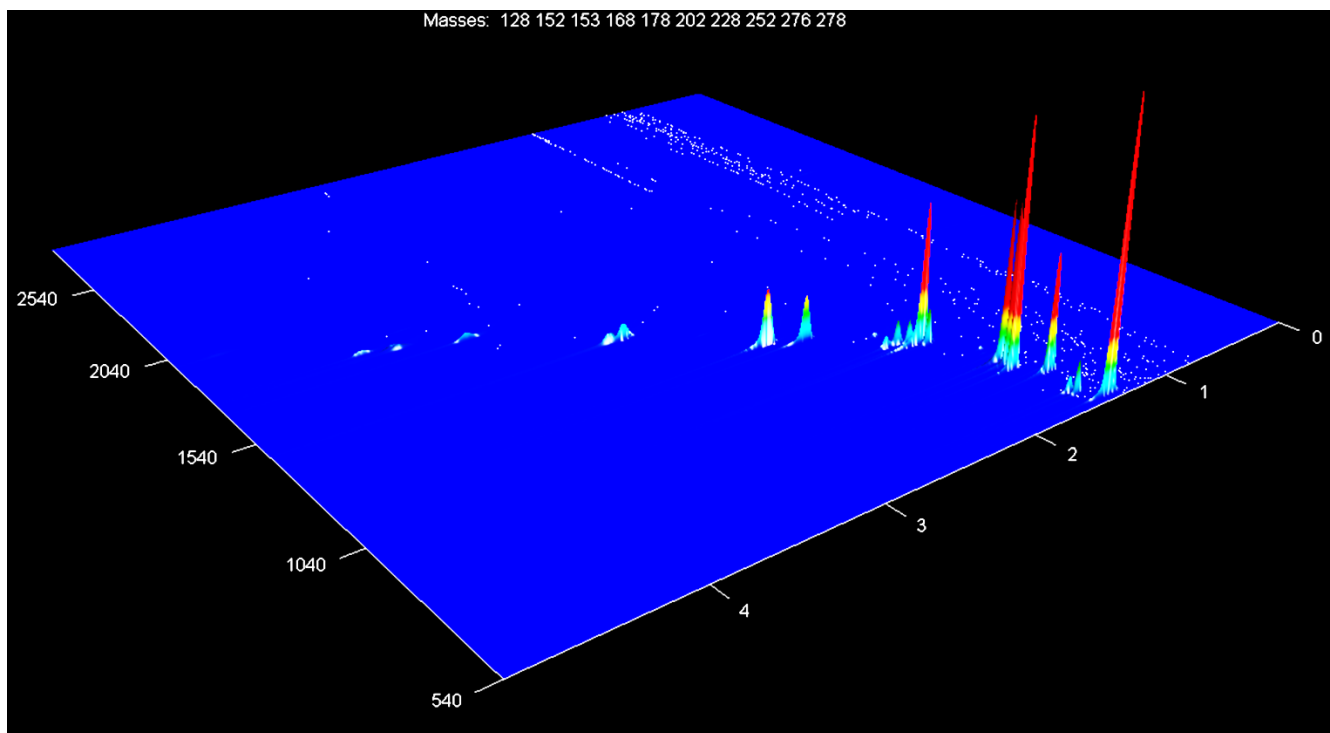
### 4.1 Kalibrace dle standardu 38 PAHs

Použitím směsného standardu 38 PAHs bylo možné kvantifikovat 34 sloučenin PAHs s retenčními časy vyššími než 500 s.

Benzofuran, indan, inden a thianafteen nebylo možné kvantifikovat, jelikož eluovaly dříve než undekan, který byl použit jako keeper pro odpařování směsi DCM:*n*-hexanu použité jako eluent pro sloupcovou chromatografii. Nastavením snímání spekter se zpožděním 500 s od převedení vzorku na kolonu byl ochráněn filament elektronové ionizace, jehož životnost by v případě opakovaného kontaktu s vysokou koncentrací undekanu byla znatelně zkrácena.



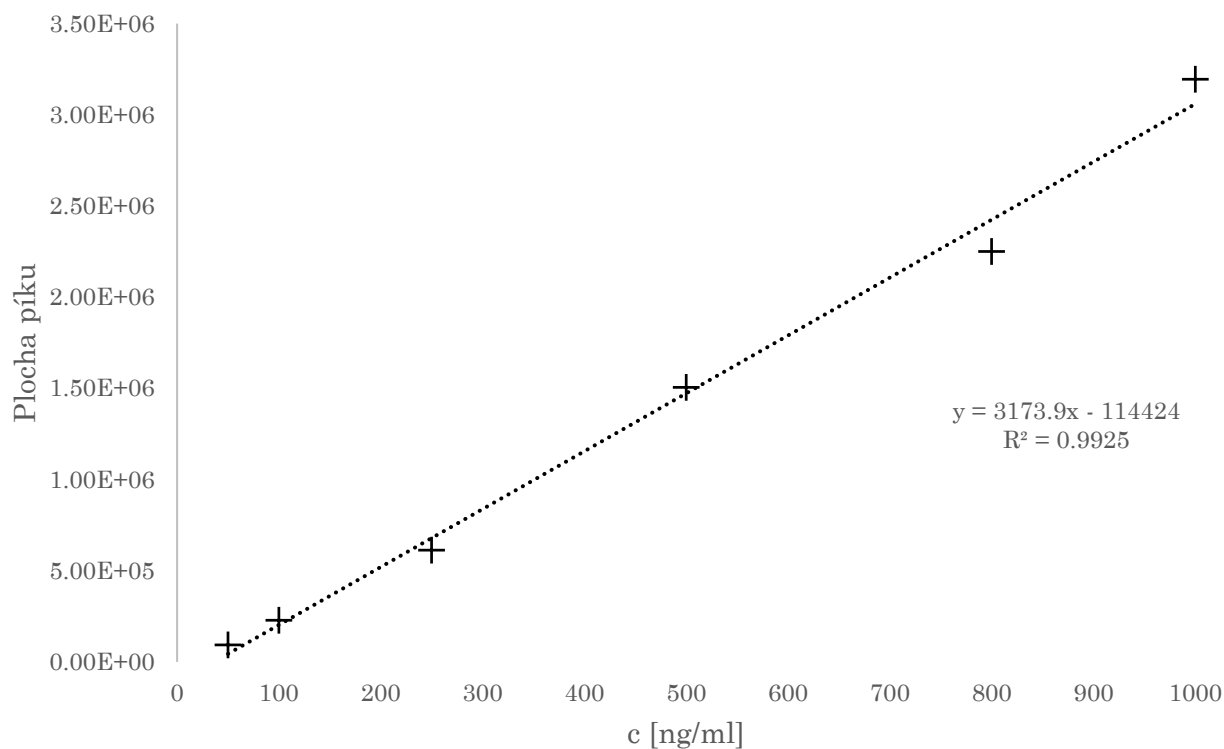
Obrázek 13: Příklad chromatogramu kalibračního vzorku PAHs ( $c = 1 \mu\text{g}/\text{ml}$ )



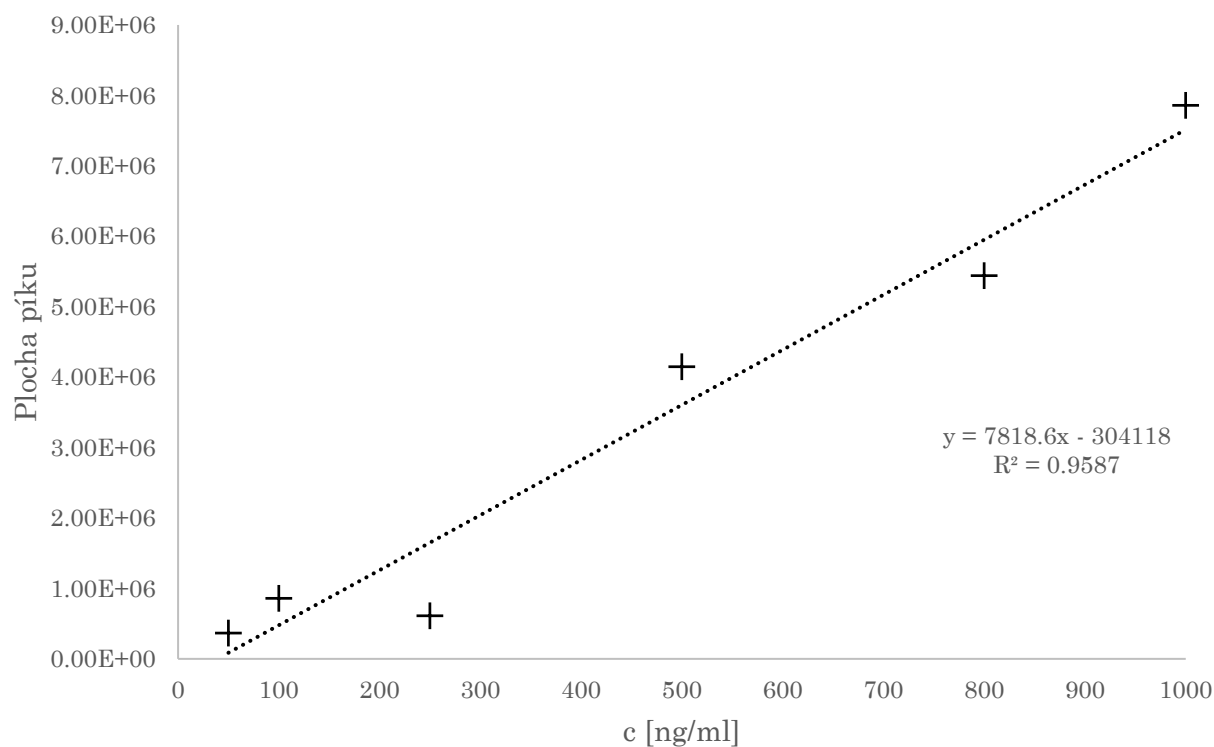
*Obrázek 14: 2D chromatogram kalibračního vzorku PAHs ( $c = 1 \mu\text{g/ml}$ )*

Kalibrační řady byly současně s vzorky proměřeny ve dvou sadách. V každé sadě byly kalibrační řady proměřeny dvakrát, a to vždy na začátku a konci celé sekvence vzorků.

Grafické srovnání totožného vzorku měřeného na začátku a konci sekvence Sady 1 je pro ukázkou uvedeno v grafu Obrázek 15 a grafu Obrázek 16.



Obrázek 15: Grafické znázornění regresní přímky pyrenu pro Sadu 1 – měření kalibrace na začátku sekvence s vysokým  $R^2$



Obrázek 16: Grafické znázornění regresní přímky pyrenu pro Sadu 1 – měření kalibrace na konci sekvence s nízkým  $R^2$

Analýzou ploch píků 34 analytů standardu PAHs kalibrační řady byly užitím funkce LINEST v MS Excel vypočteny proměnné ( $a$ ,  $b$ ) regresních přímek všech 34 analytů standardu pro Sadu 1 uvedené v Tabulka 9 a Sadu 2 uvedené v Tabulka 10.

Ke každému analytu zvolené kalibrační závislosti byl uveden retenční čas (R.T.) v sekundách a relativní hmotnost ionu, pomocí kterého byl analyt kvantifikován ( $m/z$ ). Proměnné  $a$ ,  $b$  vycházejí z obecného tvaru rovnice funkce regresní přímky uvedeného v Rovnici (1).

*Tabulka 9: Proměnné regresních přímek 34 analytů PAHs Sady 1 s retenčními časy (R.T.) a relativní hmotností iontu ( $m/z$ ) zvoleného pro kvantifikaci analytu*

Analyt	R.T.	$m/z$
Naftalen	569,9	128
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	10847,9	-247355,6
SD	451,4	258319,5
$R^2$	0,99	
Benzo[b]thiofen	576,6	134
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	7284,5	22362,1
SD	387,1	221536,9
$R^2$	0,99	
Chinolin	613,6	129
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	3361,7	-116328,2
SD	159,2	91095,7
$R^2$	0,99	
Isochinolin	633,2	129
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	2420,4	-138220,8
SD	143,8	82301,0
$R^2$	0,99	
Indol	651,5	117
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	3387,8	-136833,6
SD	163,8	93764,0
$R^2$	0,99	

2-methylnaftalen	662,2	142
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	3749,5	-73961,8
SD	237,9	136121,7
R <sup>2</sup>	0,98	
1-methylnaftalen	675,9	142
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	4888,0	-101553,3
SD	257,1	147105,6
R <sup>2</sup>	0,99	
Bifenyl	726,3	154
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	5217,1	-86453,6
SD	268,1	153405,4
R <sup>2</sup>	0,99	
2,6-dimethyl-naftalen	748,5	156
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	2912,0	-60581,6
SD	149,5	85543,8
R <sup>2</sup>	0,99	
Acenaftylen	787,9	152
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	5035,1	-51755,5
SD	271,7	155483,8
R <sup>2</sup>	0,99	
Acenaften	812,3	153
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	9726,7	-543213,9
SD	917,1	524841,5
R <sup>2</sup>	0,97	
Dibenzofuran	836,5	168
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	4760,7	-108321,0
SD	274,6	157149,1
R <sup>2</sup>	0,99	
2,3,6-trimethylnaftalen	865,8	155
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	2741,5	-144697,0
SD	332,0	190023,9
R <sup>2</sup>	0,94	

Fluoren	885,1	166
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	3215,8	-58749,9
SD	161,6	92490,9
R <sup>2</sup>	0,99	
Dibenzothiofen	1003,3	184
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	3716,4	-26694,4
SD	198,4	113519,3
R <sup>2</sup>	0,99	
Fenanthren	1021,1	178
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	3542,5	-55398,8
SD	195,8	112066,1
R <sup>2</sup>	0,99	
Anthracen	1028,3	178
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	2692,6	6786,8
SD	121,1	69320,1
R <sup>2</sup>	0,99	
Akridin	1033,2	179
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	1422,3	-52514,3
SD	100,9	57763,5
R <sup>2</sup>	0,98	
Fenanthridin	1048,7	179
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	1575,6	-55031,6
SD	89,9	51426,0
R <sup>2</sup>	0,99	
Karbazol	1051,8	167
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	2826,5	-129432,2
SD	106,6	61029,5
R <sup>2</sup>	0,99	
1-methylfenanthren	1112,2	192
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	2266,9	-68285,9
SD	94,7	54213,0
R <sup>2</sup>	0,99	



Pyren	1205,8	202
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	3173,9	-114423,8
SD	138,2	79113,7
R <sup>2</sup>	0,99	
Benzo[a]anthracen	1245,6	202
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	3217,2	-109790,2
SD	141,2	80781,6
R <sup>2</sup>	0,99	
Chrysen	1483,7	228
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	1236,3	-41125,1
SD	96,1	55023,0
R <sup>2</sup>	0,98	
Benzo[b]fluoranthen	1491,5	228
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	2141,3	-95504,1
SD	116,9	66875,6
R <sup>2</sup>	0,99	
1,12-dimethylbenz[a]anthracen	1718,5	256
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	2909,8	-232060,7
SD	250,7	143443,0
R <sup>2</sup>	0,97	
Benzo[k]fluoranthen	1724,0	252
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	1722,2	-70451,3
SD	105,7	60518,0
R <sup>2</sup>	0,99	
Benzo[e]pyren	1776,7	252
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	3353,9	-190701,3
SD	322,4	184510,6
R <sup>2</sup>	0,96	
Perylen	1787,2	252
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	1086,1	-23806,7
SD	90,8	51961,7
R <sup>2</sup>	0,97	

Benzo[a]pyren	1805	252
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	1154,0	-18696,9
SD	85,1	45473,7
R <sup>2</sup>	0,98	
3-methylcholanthren	1862	268
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	493,1	68898,8
SD	120,3	68872,6
R <sup>2</sup>	0,81	
Indeno[1,2,3-cd]pyren	2012,6	276
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	1694,3	-82837,3
SD	139,4	79790,7
R <sup>2</sup>	0,97	
Dibenzo[a,h]anthracen	2018	278
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	1415,4	-88776,9
SD	150,6	86175,6
R <sup>2</sup>	0,96	
Benzo[ghi]perylene	2065,3	276
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	1591,5	-102225,8
SD	165,8	94863,5
R <sup>2</sup>	0,96	

Tabulka 10: Proměnné regresních přímek 34 analytů PAHs Sady 2 s retenčními časy (R.T.) a relativní hmotností iontu ( $m/z$ ) zvoleného pro kvantifikaci analytu

Analyt	R.T.	$m/z$
Naftalen	569,9	128
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	25144,5	-581310,5
SD	975,3	558132,2
R <sup>2</sup>	0,99	
Benzo[b]thiofen	576,6	134
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	17319,7	-235181,8
SD	789,1	451597,0
R <sup>2</sup>	0,99	

Chinolin	613,6	129
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	11587,2	-405822,4
SD	467,5	267514,3
R <sup>2</sup>	0,99	
Isochinolin	633,2	129
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	8778,9	-527070,8
SD	618,6	353998,0
R <sup>2</sup>	0,98	
Indol	651,5	117
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	9450,4	-420453,0
SD	467,2	267369,3
R <sup>2</sup>	0,99	
2-methylnaftalen	662,2	142
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	9271,9	-202645,3
SD	445,0	254683,5
R <sup>2</sup>	0,99	
1-methylnaftalen	675,9	142
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	12094,3	-309279,1
SD	605,0	346244,4
R <sup>2</sup>	0,99	
Bifenyl	726,3	154
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	12126,1	-301222,9
SD	595,1	340538,9
R <sup>2</sup>	0,99	
2,6-dimethyl-naftalen	748,5	156
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	7013,5	-169544,6
SD	340,4	194809,8
R <sup>2</sup>	0,99	
Acenaftylen	787,9	152
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	12068,8	-272241,6
SD	617,2	353225,9
R <sup>2</sup>	0,99	

Acenaften	812,3	153
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	9384,9	-234042,0
SD	507,7	290571,5
R <sup>2</sup>	0,99	
Dibenzofuran	836,5	168
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	12338,2	-335233,2
SD	585,5	335046,3
R <sup>2</sup>	0,99	
2,3,6-trimethylnaftalen	865,8	155
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	7078,3	-414875,2
SD	836,2	478509,1
R <sup>2</sup>	0,95	
Fluoren	885,1	166
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	8066,2	-237834,5
SD	438,2	250752,9
R <sup>2</sup>	0,99	
Dibenzothiofen	1003,3	184
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	10120,3	-209673,2
SD	519,0	297033,3
R <sup>2</sup>	0,99	
Fenanthren	1021,1	178
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	9884,7	-333226,0
SD	531,4	304088,4
R <sup>2</sup>	0,99	
Anthracen	1028,3	178
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	7854,1	-24578,1
SD	484,9	277513,1
R <sup>2</sup>	0,98	
Akridin	1033,2	179
Proměnné lineární funkce	$a$	$b$
Hodnota	4545,2	-154448,4
SD	195,7	111911,8
R <sup>2</sup>	0,99	

Fenanthridin	1048,7	179
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	5475,2	-190153,9
SD	214,8	122927,8
R <sup>2</sup>	0,99	
Karbazol	1051,8	167
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	7900,7	-277652,7
SD	430,1	245998,4
R <sup>2</sup>	0,99	
1-methylfenanthren	1112,2	192
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	6199,1	-183226,8
SD	275,9	157868,9
R <sup>2</sup>	0,99	
Pyren	1205,8	202
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	8742,6	-247561,9
SD	345,3	197620,5
R <sup>2</sup>	0,99	
Benz[a]anthracen	1245,6	202
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	9315,3	-293012,3
SD	462,6	264724,1
R <sup>2</sup>	0,99	
Chrysen	1483,7	228
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	4331,8	-266731,0
SD	165,5	94705,1
R <sup>2</sup>	0,99	
Benzo[b]fluoranthen	1491,5	228
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	7079,3	-275781,5
SD	256,5	146785,8
R <sup>2</sup>	0,99	
1,12-dimethylbenzo[a]anthracen	1718,5	256
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	1129,4	-59245,4
SD	48,5	27775,4
R <sup>2</sup>	0,99	

Benzo[k]fluoranthen	1724,0	252
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	5880,5	-295928,8
SD	284,2	162615,8
R <sup>2</sup>	0,99	
Benzo[e]pyren	1776,7	252
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	4073,6	-229502,5
SD	194,3	111216,6
R <sup>2</sup>	0,99	
Perylen	1787,2	252
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	3723,7	-226098,1
SD	230,6	131993,7
R <sup>2</sup>	0,98	
Benzo[a]pyren	1805	252
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	3700,7	-213460,8
SD	240,6	137664,8
R <sup>2</sup>	0,98	
3-methylcholanthren	1862	268
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	1299,2	-97360,7
SD	127,4	72842,8
R <sup>2</sup>	0,96	
Indeno[1,2,3-cd]pyren	2012,6	276
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	2658,6	-193650,2
SD	250,1	143060,4
R <sup>2</sup>	0,97	
Dibenzo[a,h]anthracen	2018	278
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	2072,3	-170999,8
SD	224,8	128544,1
R <sup>2</sup>	0,96	
Benzo[ghi]perylene	2065,3	276
Proměnné lineární funkce	<i>a</i>	<i>b</i>
Hodnota	2439,3	-160083,8
SD	190,6	108989,1
R <sup>2</sup>	0,98	

## 4.2 Analýza vzorků

Analyty vzorků byly identifikovány dle charakteristických hmotností  $m/z$  pro stanovenou látku a retenčních časů R.T. shodujícího se s analyzovaným standardem kalibračních vzorků. Plochy píků měřených vzorků byly integrovány softwarem ChromaTOF z kvantifikačních hmotností, které byly získány z odezvy TOF-MS detektoru.

Plochy píků stanovených analytů byly dle Rovnice (1) přepočteny na koncentrace v ng/ml, které byly dle Rovnice (2) přepočteny na koncentrace v ng/kg analyzovaného vzorku. Pro přepočet ploch píků analytů PAHs Sady 1 byly použity kalibrační přímky analytů uvedené v Tabulka 9. Pro přepočet ploch píků analytů PAHs Sady 2 byly použity kalibrační přímky analytů uvedené v Tabulka 10.

### 4.2.1 Optimalizace extrakční metody – Sada 1

Analýzou vzorků byla zjišťována efektivita a vhodnost zvoleného extrakčního rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel pro extrakci standardizovaných analytů PAHs. K tomuto účelu byly analyzovány vzorky ze Sady 1.

Sada 1 obsahovala vzorek sušeného čistírenského kalu s kódovým označením 126 206 a vzorek biouhlu s kódovým označením 226 251, který byl současně pyrolyzovaným kalem 126 206. Pro účely porovnání extrakčních metod byla v Sadě 1 použita čistá rozpouštědla DCM, toluen a směsi rozpouštědel, konkrétně DCM:toluen (1:1), DCM:*n*-hexan (1:1) a DCM:toluen:*n*-hexan (4:3:3).

Pro účely porovnání extrakčních metod byly srovnány výtěžky 34 sloučenin PAHs obsažených ve vzorku sušeného čistírenského kalu s kódovým označením 126 206 v Tabulka 11 a ve vzorku biouhlu s kódovým označením 226 251 v Tabulka 12.

Tabulka 11: Porovnání výtěžků extrakčních rozpouštědel a extrakčních směsí pro sušený čistírenský kal s kódovým označením 126 206

Standardizované analyty	Rozpouštědlo použité k extrakci				
	DCM c [µg/kg]	DCM:T c [µg/kg]	T c [µg/kg]	DCM:H c [µg/kg]	DCM:T:H c [µg/kg]
Naftalen	69	84	50	129	76
Benzo[b]thiofen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Chinolin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Isochinolin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Indol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2-methylnaftalen	<LOD	73	67	71	40
1-methylnaftalen	96	76	69	78	42
Bifenylyl	128	145	134	176	51
2,6-dimethylnaftalen	151	107	119	111	40
Acenaftylen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	28
Acenaften	<LOD	99	74	<LOD	32
Dibenzofuran	120	111	116	112	40
2,3,6-trimethylnaftalen	<LOD	<LOD	80	111	60
Fluoren	89	105	73	147	40
Dibenzothiofen	<LOD	44	29	14	25
Fenanthren	680	637	<LOD	543	142
Anthracen	83	130	71	83	24
Akridin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	39
Fenanthridin	<LOD	<LOD	<LOD	101	<LOD
Karbazol	<LOD	213	129	132	45
1-methylfenanthren	123	135	86	124	41
Pyren	1364	1538	1033	1500	264
Benzo[a]anthracen	1162	1322	877	1273	220
Chrysen	682	812	479	751	149
Benzo[b]fluoranthren	913	1028	687	1023	174
1,12-dimethyl-benzo[a]anthracen	<LOD	161	<LOD	<LOD	70
Benzo[k]fluoranthren	1611	1653	977	1676	306
Benzo[e]pyren	399	410	258	415	192
Perylen	576	686	400	658	167
Benzo[a]pyren	285	<LOD	165	306	108
3-methylcholanthren	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Indeno[1,2,3-cd]pyren	395	341	218	358	156
Dibenzo[a,h]anthracen	<LOD	203	<LOD	161	<LOD
Benzo[ghi]perylene	650	542	347	634	289
<b>Počet kvantifikovaných sloučenin</b>	<b>19</b>	<b>24</b>	<b>23</b>	<b>25</b>	<b>27</b>
<b>Četnosti nejvyšších výnosů</b>	<b>5</b>	<b>12</b>	<b>0</b>	<b>10</b>	<b>2</b>
<b>Celková výtěžnost analytů</b>	<b>9577</b>	<b>10655</b>	<b>6539</b>	<b>10687</b>	<b>2859</b>

Z pohledu počtu kvantifikovaných sloučenin je směs DCM:toluen:n-hexan nejeftektivnějším extrakčním činidlem. Analýzou vzorku čistírenského kalu 126 206 bylo kvantifikováno 27 ze 34 stanovovaných analytů.



Z pohledu četností nejvyšších výnosů a celkové výtěžnosti extrakce čistírenského kalu jsou nejefektivnějšími extrakčními činidly směsi DCM:toluen a DCM:*n*-hexan. Z celkové výtěžnosti je patrné, že množství stanovených analytů je u směsi DCM:toluen:*n*-hexan více jak trojnásobně nižší než u zbylých typů extrakčních činidel. Možné vysvětlení, které přichází v úvahu je, že směs DCM:toluen:*n*-hexan obsahuje nejnižší relativní množství DCM, tj. o 10 % méně než u směsí DCM:toluen a DCM:*n*-hexan.

Tabulka 12: Porovnání výtěžků extrakčních rozpouštědel a extrakčních směsí pro vzorek biouhlu s kódovým označením 226 251

Standardizované analyty	Rozpouštědlo použité k extrakci				
	DCM c [μg/kg]	DCM:T c [μg/kg]	T c [μg/kg]	DCM:H c [μg/kg]	DCM:T:H c [μg/kg]
Naftalen	150	122	67	85	320
Benzo[b]thiofen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Chinolin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Isochinolin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Indol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2-methylnaftalen	594	376	364	398	165
1-methylnaftalen	546	338	360	387	140
Bifenyl	630	391	516	525	154
2,6-dimethylnaftalen	305	183	266	237	53
Acenaftylen	76	46	63	62	30
Acenaften	115	75	123	109	40
Dibenzofuran	174	133	215	137	47
2,3,6-trimethylnaftalen	198	125	191	169	67
Fluoren	184	79	194	161	50
Dibenzothiofen	62	34	56	48	26
Fenanthren	855	526	826	688	124
Anthracen	109	68	96	75	17
Akridin	<LOD	<LOD	85	78	36
Fenanthridin	<LOD	<LOD	<LOD	53	<LOD
Karbazol	3653	1906	3078	2688	557
1-methylfenanthren	380	125	205	187	60
Pyren	714	369	570	505	88
Benzo[a]anthracen	709	348	519	457	80
Chrysen	684	300	455	402	112
Benzo[b]fluoranthren	260	499	767	679	125
1,12-dimethyl-benzo[a]anthracen	802	<LOD	731	620	78
Benzo[k]fluoranthren	519	201	435	534	165
Benzo[e]pyren	350	197	351	340	138
Perylen	902	547	532	461	141
Benzo[a]pyren	201	102	188	185	73
3-methylcholanthen	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	82
Indeno[1,2,3-cd]pyren	238	190	298	272	138
Dibenzo[a,h]anthracen	<LOD	128	228	<LOD	103
Benzo[ghi]perylene	431	452	562	405	166
<b>Počet kvantifikovaných sloučenin</b>	<b>26</b>	<b>26</b>	<b>28</b>	<b>28</b>	<b>29</b>
<b>Četnosti nejvyšších výnosů</b>	<b>17</b>	<b>0</b>	<b>9</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<b>Celková výtěžnost analytů</b>	<b>13839</b>	<b>7859</b>	<b>12340</b>	<b>10947</b>	<b>3374</b>

Pro vzorky biouhlu z pohledu počtu kvantifikovaných sloučenin byla extrakce směsí DCM:toluen:*n*-hexan opět nejefektivnějším extrakčním činidlem, kterou bylo kvantifikováno 29 ze 34 stanovovaných analytů. Toluemem a směsí DCM:*n*-hexan bylo kvantifikováno 28 ze 34 stanovovaných analytů, ale výtěžky analytů více jak trojnásobně převyšovaly výtěžky směsi DCM:toluen:*n*-hexan.

Nejvyššího výtěžku z pohledu četnosti nejvyšších výnosů a celkové výtěžnosti analytů extrahovaných vzorků biouhlů bylo dosaženo extrakcí DCM, který měl vyšší extrakční selektivitu a podařilo se ve vzorcích extrahovaných tímto rozpouštědlem kvantifikovat pouze 26 ze 34 stanovovaných analytů.

Z výše uvedených dat lze posoudit, že optimální metoda pro extrakci čistírenských kalů s maximální výtěžností a vysokým množstvím analytů nejlépe dosahuje extrakční směs DCM:*n*-hexan. Pro extrakci biouhlů pyrolyzovaných kalů je optimálním extrakčním rozpouštědlem toluen. Nejvhodnějším extrakčním činidlem pro posouzení relativního množství analytů v porovnávaných vzorcích je pro čistírenský kal i biouhel směs DCM:toluen:*n*-hexan.

#### 4.2.2 Vzorky kalů a biouhlů – Sada 2

V Sadě 2 bylo porovnáváno množství analytů v jednotlivých vzorcích čistírenských kalů a biouhlů. Sada 2 obsahovala vzorky sušeného čistírenského kalu s kódovým označením 114 203 a jeho pyrolyzovaného produktu s kódovým označením 214 274. Dále čistírenského kalu s kódovým označením 114 210 a jeho pyrolyzovaného produktu s kódovým označením 214 191, čistírenského kalu s kódovým označením 124 207 a jeho pyrolyzovaného produktu s kódovým označením 224 228 a čistírenského kalu s kódovým označením 126 206 a jeho pyrolyzovaného produktu s kódovým označením 226 251. Pro extrakci byla použita směs rozpouštědel DCM:toluen:*n*-hexan (4:3:3).

Naměřené koncentrace stanovovaných analytů čistírenských kalů jsou uvedeny v Tabulka 13 a koncentrace stanovovaných analytů biouhlů jsou uvedeny v Tabulka 14. Hodnoty koncentrací  $c$  analytů v Tabulka 13 a v Tabulka 14 jsou uvedeny včetně jejich směrodatné odchylky koncentrace  $c_{SD}$  a relativní směrodatné odchylky RSD uvedené v procentech koncentrace stanoveného analytu. V tabulkách byl rovněž uveden počet kvantifikovaných analytů každého vzorku a suma koncentrací všech kvantifikovaných PAHs pro každý vzorek. Také je v obou tabulkách uvedena i suma 15 PAHs uvedených v „Priority Pollutant List“ (EPA).[11]

Tabulka 13: Koncentrace stanovovaných PAHs ve vzorcích extraktů čistírenských kalů

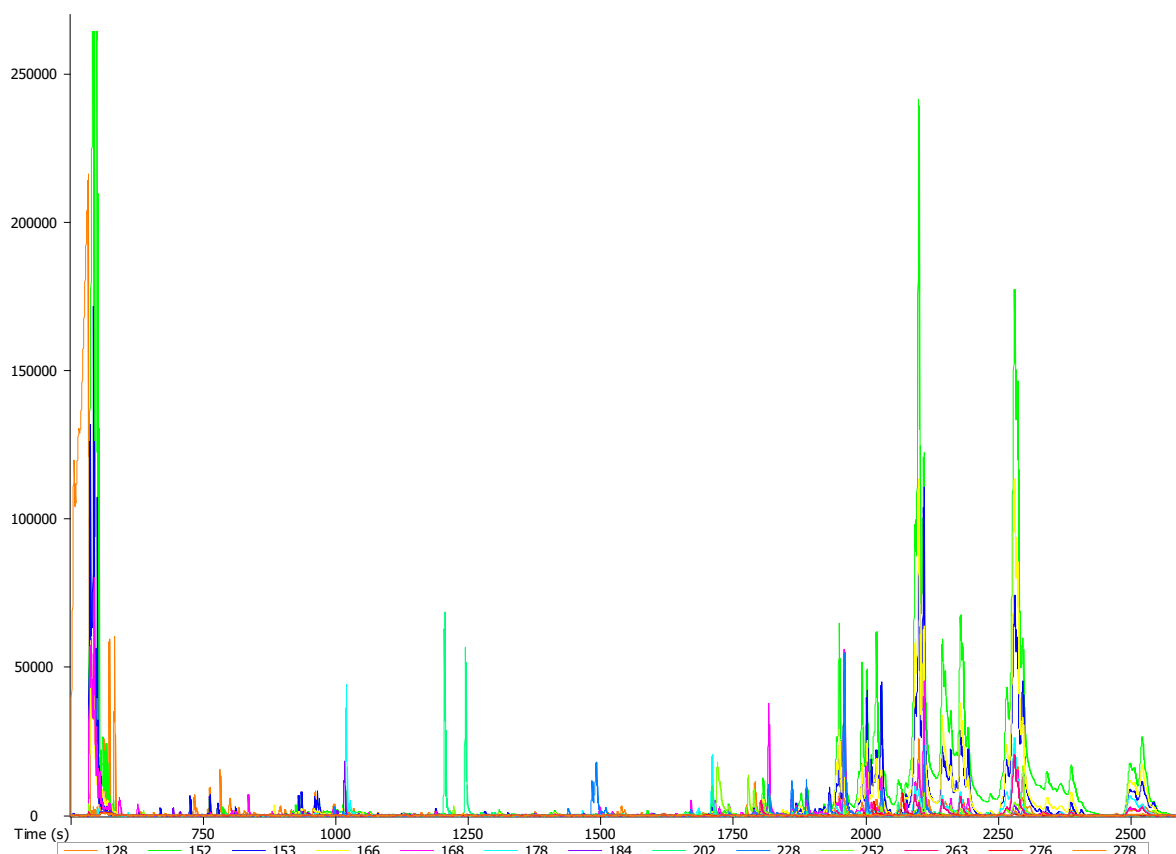
	114 203			114 210			124 207			126 206		
Analyt	c [μg/kg]	cSD [μg/kg]	RSD	c [μg/kg]	cSD [μg/kg]	RSD	c [μg/kg]	cSD [μg/kg]	RSD	c [μg/kg]	cSD [μg/kg]	RSD
Naftalen	1205	77	6,4%	281	42	14,9%	100	35	34,7%	111	35	31,9%
Benzo[b]thiofen		<LOD			<LOD			<LOD			<LOD	
Chinolin	131	38	29,1%		<LOD			<LOD			<LOD	
Isochinolin		<LOD			<LOD			<LOD			<LOD	
Indol	174	48	27,9%		<LOD			<LOD			<LOD	
2-methylnaftalen	313	53	17,1%	111	44	39,4%	66	41	62,2%	59	41	70,1%
1-methylnaftalen	276	54	19,5%	114	45	39,9%	70	43	61,7%	62	43	69,6%
Bifenyl	305	54	17,8%	154	47	30,1%	85	43	50,2%	74	43	57,6%
2,6-dimethyl-naftalen	83	43	52,2%	91	43	47,4%	67	42	62,0%	59	41	70,7%
Acenaftylen	43	42	98,0%	43	43	99,3%	42	42	99,8%	41	39	95,4%
Acenaften	61	47	77,2%	71	47	66,0%	48	45	94,8%	47	45	96,9%
Dibenzofuran	79	42	53,5%	93	42	45,4%	66	41	61,6%	59	41	68,7%
2,3,6-trimethylnaftalen	97	93	95,9%	108	100	92,7%	89	81	91,1%	88	78	89,0%
Fluoren	85	48	57,2%	104	49	46,9%	73	47	64,1%	58	46	79,3%
Dibenzothiofen	50	44	88,6%	68	44	65,5%	37	33	86,8%	36	30	82,3%
Fenanthren	382	63	16,5%	598	73	12,3%	242	55	22,6%	208	53	25,6%
Anthracen	80	54	67,6%	118	56	47,1%	38	25	66,9%	34	18	52,7%
Akridin	106	40	37,5%	116	39	33,9%	66	37	56,0%	57	37	64,6%
Fenanthridin	66	35	53,0%	68	34	50,4%	56	33	60,2%	<LOD		
Karbazol	179	53	29,8%	238	56	23,4%	73	47	63,9%	66	47	70,7%
1-methylfenanthren	97	41	41,6%	225	45	20,2%	91	39	43,2%	60	38	63,9%
Pyren	622	56	9,0%	964	69	7,1%	444	48	10,9%	386	47	12,0%
Benzo[a]anthracen	578	68	11,7%	869	81	9,3%	371	57	15,3%	321	55	17,1%
Chrysen	389	46	11,8%	451	47	10,5%	263	40	15,3%	218	39	17,8%
Benzo[b]fluoranthren	410	44	10,8%	569	49	8,7%	294	39	13,4%	255	38	15,0%

1,12-dimethylbenzo[a]anthracen	203	44	21,5%	277	46	16,6%	213	43	20,2%	102	39	38,0%
Benzo[k]fluoranthren	649	69	10,7%	732	72	9,9%	506	62	12,2%	448	59	13,2%
Benzo[e]pyren	386	56	14,6%	438	58	13,3%	325	53	16,2%	280	51	18,2%
Perylen	369	71	19,3%	405	73	17,9%	290	65	22,6%	245	63	25,8%
Benzo[a]pyren	166	62	37,6%	197	63	32,2%	157	60	38,3%	158	61	38,5%
3-methylcholanthren	114	86	75,7%	117	85	73,0%	118	85	71,7%	<LOD		
Indeno[1,2,3-cd]pyren	370	105	28,5%	409	107	26,2%	305	98	32,0%	228	92	40,1%
Dibenzo[a,h]anthracen	166	100	60,2%	198	101	51,3%	<LOD			<LOD		
Benzo[ghi]perylene	466	96	20,5%	545	100	18,4%	485	129	26,5%	423	91	21,6%
<b>Počet kvantif. sloučenin</b>	<b>32</b>			<b>30</b>			<b>29</b>			<b>27</b>		
<b>Suma koncentrací analytů</b>	<b>8697</b>			<b>8770</b>			<b>5082</b>			<b>4184</b>		
<b>Σ 15 PAHs (EPA)</b>	<b>5670</b>			<b>6148</b>			<b>3369</b>			<b>2938</b>		

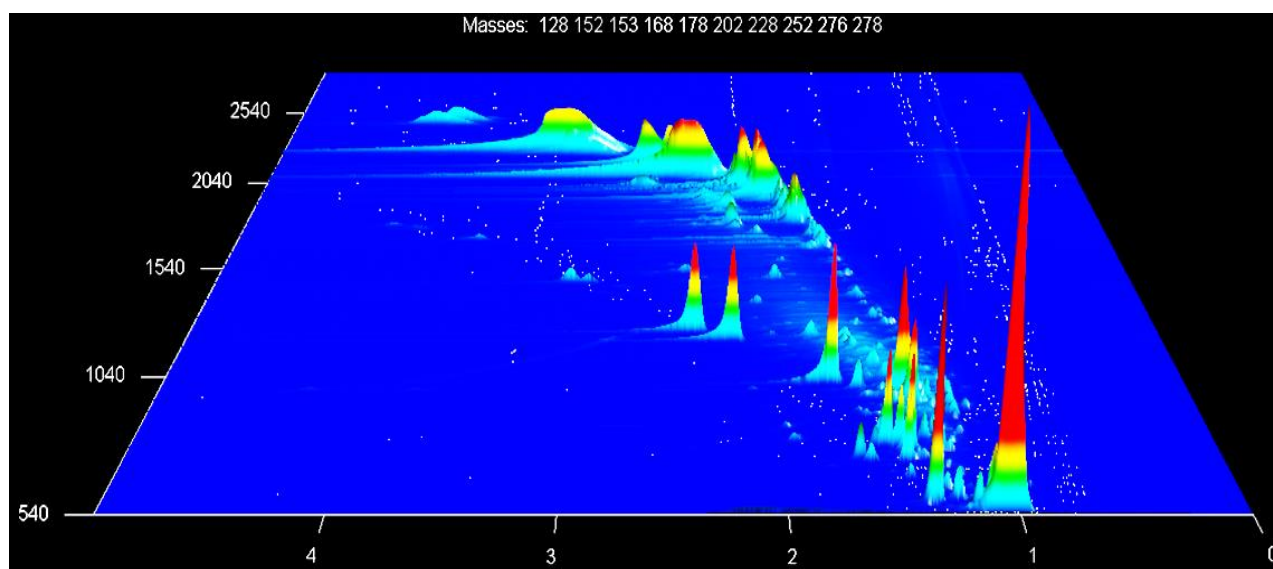
Naměřené hodnoty stanovovaných analytů PAHs čistírenských kalů byly u vzorků 114 203 a 114 210, původem z ČOV Brno – Modřice vyšší oproti kalům 124 207 a 126 206 z menší ČOV Karlovy Vary – Drahovice. Tento fakt potvrzuje celková suma analyzovaných sloučenin u zpracovaných vzorků, suma 15 stanovovaných PAHs ze seznamu nejzávažnějších kontaminantů životního prostředí v seznamu EPA [11] a množství kvantifikovaných analytů ve vzorcích.

Vyšších koncentrací stanovovaných PAHs ze vzorků kalů z ČOV Brno – Modřice bylo pravděpodobně způsobeno povahou původu odpadní vody, která byla na čistírně o větším počtu EO více PAHs znečištěná. Původ vyšší koncentrace PAHs ve vodě lze přisoudit větší automobilové dopravě a vyššímu znečištění ovzduší pevnými částicemi a aerosoly, jakožto produktů hoření.

Množství identifikovaných organických sloučenin v přečištěných extraktech kalů lze pozorovat ze získaných chromatogramů. Chromatogram přečištěného extraktu čistírenského kalu s kódovým označením 126 206 uvedený v Obrázek 17 byl naměřen pomocí analytické metody GC/TOF-MS. Metodou GCxGC/TOF-MS byl naměřen chromatogram totožného vzorku uvedený v Obrázek 18.



Obrázek 17: Chromatogram čistírenského kalu 126 206 měřený GC/TOF-MS



*Obrázek 18: Chromatogram čistírenského kalu 126 206 měřený GCxGC/TOF-MS*

Tabulka 14: Koncentrace stanovených PAHs ve vzorcích extraktů biouhlů

	214 274			214 191			224 228			226 251		
Analyt	c	c <sub>SD</sub>	RSD	c	c <sub>SD</sub>	RSD	c	c <sub>SD</sub>	RSD	c	c <sub>SD</sub>	RSD
	[μg/kg]	[μg/kg]		[μg/kg]	[μg/kg]		[μg/kg]	[μg/kg]		[μg/kg]	[μg/kg]	
Naftalen	1048	71	6,7%	3169	150	4,7%	1308	80	6,2%	472	49	10,4%
Benzo[b]thiofen		<LOD		207	46	22,2%		<LOD			<LOD	
Chinolin		<LOD			<LOD			<LOD			<LOD	
Isochinolin		<LOD			<LOD			<LOD			<LOD	
Indol		<LOD			<LOD			<LOD			<LOD	
2-methylnaftalen	346	54	15,7%	969	83	8,6%	534	63	11,8%	244	50	20,5%
1-methylnaftalen	341	56	16,5%	952	86	9,0%	427	61	14,2%	207	50	24,3%
Bifenyl	387	58	14,9%	1672	118	7,0%	396	58	14,7%	228	50	22,0%
2,6-dimethyl-naftalen	91	43	47,5%	182	48	26,2%	141	46	32,4%	79	43	54,4%
Acenaftylen	49	43	88,7%	65	44	68,2%	68	45	65,6%	44	43	98,2%
Acenaften	61	46	75,5%	99	49	49,0%	69	47	68,6%	59	46	78,9%
Dibenzofuran	79	42	52,9%	291	52	17,7%	93	43	45,8%	69	41	60,0%
2,3,6-trimethylnaftalen	116	101	87,6%	186	109	58,7%	106	101	94,8%	99	98	99,4%
Fluoren	75	47	63,2%	266	57	21,6%	85	48	56,5%	74	47	63,7%
Dibenzothiofen	47	43	92,1%	164	49	30,1%	47	44	92,0%	38	33	86,4%
Fenanthren	301	58	19,4%	1878	139	7,4%	320	60	18,6%	183	52	28,6%
Anthracen	46	39	86,6%	494	78	15,8%	52	52	99,8%	26	1	3,6%
Akridin	55	37	67,1%	88	39	44,1%	59	37	63,0%	53	37	69,5%
Fenanthridin	52	34	65,5%	72	35	48,1%	53	34	64,1%		<LOD	
Karbazol	301	59	19,6%	536	71	13,3%	640	77	12,0%	822	86	10,5%
1-methylfenanthren	134	42	31,1%	370	52	14,0%	81	40	48,9%	89	40	44,7%
Pyren	121	37	30,2%	879	66	7,5%	179	39	21,8%	130	37	28,6%
Benzo[a]anthracen	106	45	42,5%	713	74	10,4%	167	48	28,7%	119	46	38,4%
Chrysen	135	36	26,7%	480	49	10,2%	199	39	19,4%	165	37	22,5%
Benzo[b]fluoranthren	196	36	18,5%	562	49	8,8%	259	39	14,9%	184	36	19,6%



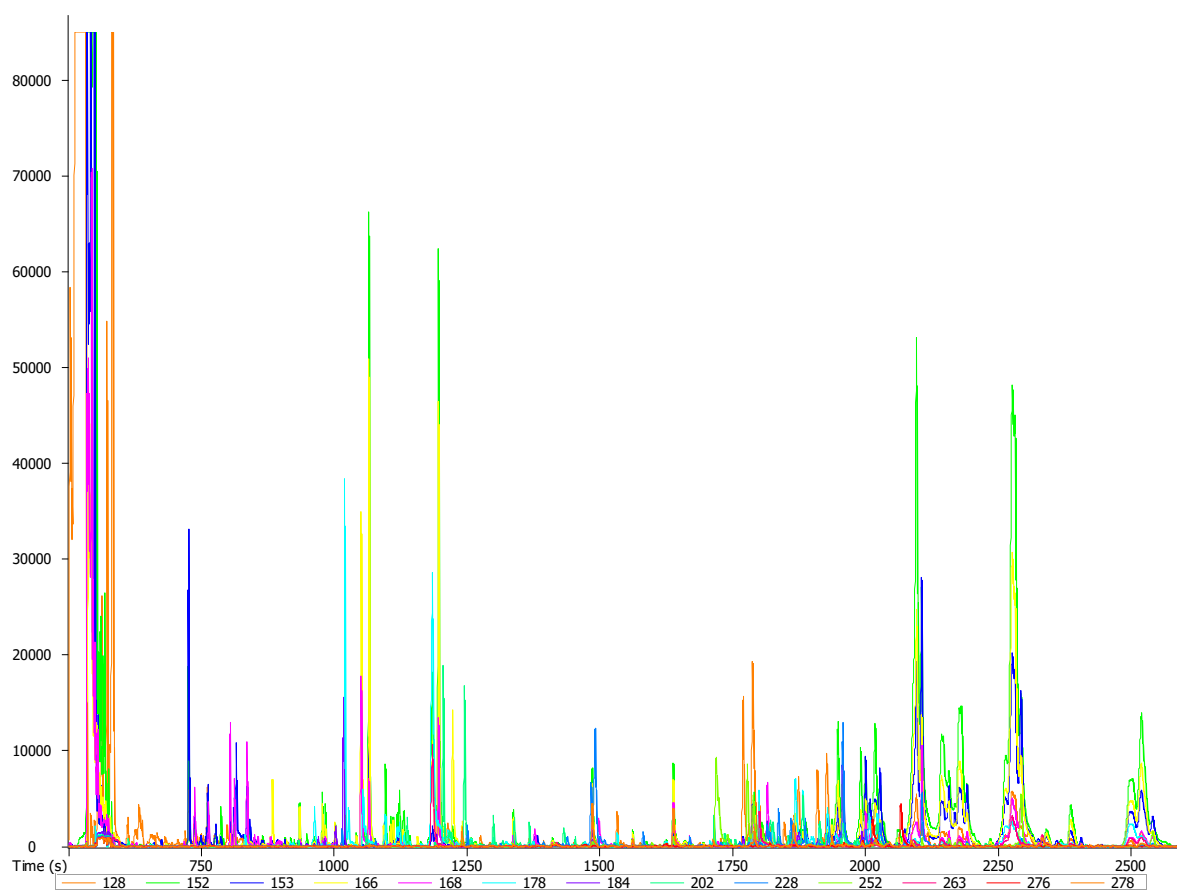
1,12-dimethylbenzo[a]anthracen	157	41	26,3%	159	41	26,0%	281	47	16,5%	115	40	34,3%
Benzo[k]fluoranthren	140	45	32,3%	604	67	11,1%	278	52	18,6%	243	50	20,6%
Benzo[e]pyren	145	45	31,1%	344	54	15,8%	246	50	20,2%	204	48	23,5%
Perylen	133	57	42,9%	443	75	17,0%	189	60	32,0%	208	61	29,5%
Benzo[a]pyren	<LOD			164	62	37,6%	120	59	49,3%	108	58	53,8%
3-methylcholanthren	<LOD			114	86	75,3%	126	87	68,8%	121	86	71,4%
Indeno[1,2,3-cd]pyren	137	84	61,6%	264	96	36,2%	187	89	47,6%	204	90	44,3%
Dibenzo[a,h]anthracen	140	96	68,5%	155	98	63,3%	148	97	66,0%	151	97	64,3%
Benzo[ghi]perylene	144	72	49,5%	306	84	27,3%	255	80	31,3%	246	79	32,2%
<b>Počet kvantif. sloučenin</b>	<b>28</b>			<b>31</b>			<b>30</b>			<b>29</b>		
<b>Suma koncentrací analytů</b>	<b>5081</b>			<b>16849</b>			<b>7115</b>			<b>4983</b>		
<b>Σ 15 PAHs (EPA)</b>	<b>2699</b>			<b>10099</b>			<b>3694</b>			<b>2408</b>		

Podíváme-li se na naměřené koncentrace analytů biouhlů, tak biouhel 214 191 připravený torefakcí čistírenského kalu z ČOV Brno – Modřice s 30% přídavkem modifikátoru, kterým byly plevy, dosáhl nejvyšších koncentrací a počtu kvantifikovaných analytů stanovených na 1 kg biouhlu. Porovnáme-li koncentrace s biouhlem 214 274 z připraveného z totožného čistírenského kalu z ČOV Brno – Modřice s 5% přídavkem odpadu z celulózy, zjišťujeme, že koncentrace pro vzorek získaný torefakcí kalu s 30% přídavkem plev dosahuje více než trojnásobné hodnoty sumy koncentrací stanovovaných analytů PAHs a sumy 15 stanovovaných PAHs ze seznamu nejzávažnějších kontaminantů životního prostředí v seznamu EPA [11].

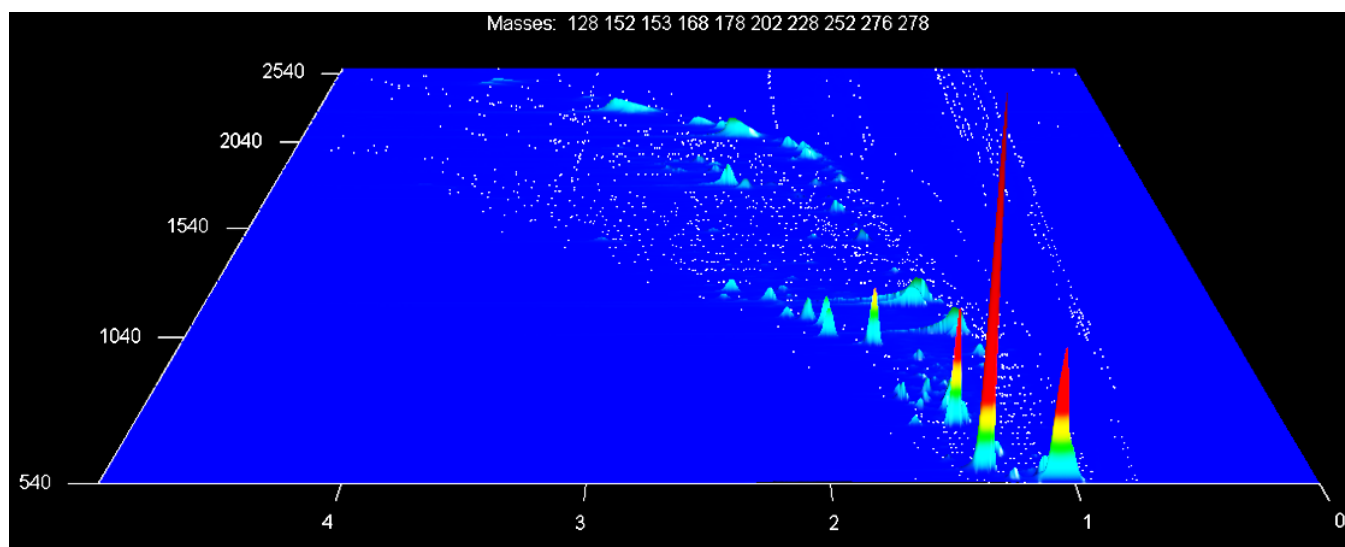
Srovnáme-li vzorky biouhlů připravené z čistírenských kalů vzorku 214 274 z ČOV Brno – Modřice a ze vzorku 224 228 z ČOV Karlovy Vary – Dražovice, oba s přídavkem 5 % modifikátoru z odpadu z celulózy, tak naměřené koncentrace stanovovaných analytů PAHs ve vzorku z ČOV Karlovy Vary – Dražovice mírně převyšují hodnoty vzorku z ČOV Brno – Modřice. Nebudeme-li brát v úvahu mírně odlišné termodynamické podmínky v průběhu torefakce, skladování vzorků a případnou kontaminaci, způsobující katalýzu nebo inhibici tvorby PAHs během pyrolýzního procesu, odlišné koncentrace stanovovaných analytů mohou být způsobeny mírně odlišnou maticí vzorku z obou ČOV.

Porovnáme-li vzorky biouhlů z čistírenského kalu z ČOV Karlovy Vary – Dražovice, tj. vzorek 224 228 s přídavkem 5 % modifikátoru z odpadu z celulózy a vzorek 226 251 s 30% přídavkem sena, tak z výsledků je patrné, že vzorek s přídavkem sena obsahuje nižších hodnot PAHs stanovených ve vzorku. V rámci porovnání přidaných modifikátorů dosahuje čistírenský kal s přídavkem 30 % sena nejlepších inhibičních vlastností pro tvorbu PAHs při mikrovlnné torefakci ze všech uvedených vzorků v Tabulka 14.

Ukázkový příklad chromatogramu biouhlu (vzorek 226 251) vzniklého torefakcí čistírenského kalu 126 206 a naměřeného metodou GC/TOF-MS je uveden v Obrázek 19. Tentýž vzorek měřený metodou GCxGC/TOF-MS je uveden v Obrázek 20.



Obrázek 19: Chromatogram biouhlu 226 251 měřený GC/TOF-MS



Obrázek 20: Chromatogram biouhlu 226 251 měřený GCxGC/TOF-MS

## Kapitola 5

# Závěr

V této práci byla zkoumána nejvhodnější extrakční metoda pro analýzu PAHs ze vzorků čistírenských kalů a vzorků biouhlů připravených torefakcí kalů z ČOV. Volba extrakčních parametrů spočívala v porovnání koncentrací 34 kvantifikovaných sloučenin PAHs. Nejlepších výsledků dosahovala extrakce směsí rozpouštědel DCM:toluen:*n*-hexan.

Tato směs byla použita pro extrakci vzorků čistírenských kalů a vzorků biouhlů, analyzovaných pro účely porovnání vlivů přidaných aditiv a původu čistírenských kalů na tvorbu PAHs během pyrolýzního procesu. Byly naměřeny a porovnány koncentrace 34 PAHs ve vzorcích biouhlů a čistírenských kalů pocházejících z ČOV Brno – Modřice a ČOV Karlovy Vary – Dražovice. Vliv aditiv přidaných k čistírenskému kalu pro zlepšení procesu torefakce, byl rovněž sledován.

Největší vliv na rozdíly naměřených koncentrací PAHs ve vzorcích biouhlů neměl do takové míry původ kalu, ale především použitá aditiva přidávaná k čistírenskému kalu před procesem torefakce. Byly porovnávány rozdíly přídatku 5 % odpadu z celulózy, 30 % přídatku plev a 30 % přídatku sena. Největšího snížení obsahu PAHs ve vzorcích biouhlů bylo zjištěno u vzorku čistírenského kalu s přídatkem 30 % sena a naprosto nejvyšší obsah PAHs byl naměřen u vzorku čistírenského kalu s přídatkem 30 % plev, který dosahoval více než trojnásobných koncentrací PAHs ve srovnání se vzorkem s přídatkem 30 % sena.

Analýza organických sloučenin v biouhlech se značně odvíjí od typu použitého biouhlu. Tato diplomová práce byla inspirována experimentální částí publikovanou v článku: „*Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust matter of Palermo*“ [9]. Postupy byly modifikovány na optimální podmínky pro analýzu PAHs ze vzorků biouhlů a čistírenských kalů poskytnutých výzkumným centrem AdMaS.

# Bibliografie

- [1] GADONNEIX, Pierre, Francisco Barnés DE CASTRO, Norberto Franco DE MEDEIROS, Richard DROUIN, C P JAIN, Younghoon David KIM, Jorge FERIOLI, Marie-José NADEAU, Abubakar SAMBO a Johannes TEYSSEN. 2010 Survey of Energy Resources. *London: World Energy Council*. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download>. 2010.
- [2] BASU, Prabir. Chapter 1 - Introduction. In: Prabir B T - Biomass Gasification BASU PYROLYSIS AND TORREFACTION (SECOND EDITION), ed. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction Practical Design and Theory* [online]. Boston: Academic Press, 2013, s. 1–27. ISBN 978-0-12-396488-5. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396488-5.00001-0>
- [3] BASU, Prabir. Chapter 10 - Biomass Cofiring and Torrefaction. In: Prabir B T - Biomass Gasification BASU PYROLYSIS AND TORREFACTION (SECOND EDITION), ed. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction Practical Design and Theory* [online]. Boston: Academic Press, 2013, s. 353–373. ISBN 978-0-12-396488-5. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396488-5.00010-1>
- [4] MAYER, Philipp, Isabel HILBER, Varvara GOULIARMOU, Sarah E HALE, Gerard CORNELISSEN a Thomas D BUCHELI. How to Determine the Environmental Exposure of PAHs Originating from Biochar. *Environmental Science & Technology* [online]. 2016, **50**(4), 1941–1948. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:[10.1021/acs.est.5b05603](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05603)
- [5] CHEN, Ying-Xu, Xiang-Dong HUANG, Zhi-Ying HAN, Xiao HUANG, Bin HU, De-Zhi SHI a Wei-Xiang WU. Effects of bamboo charcoal and bamboo vinegar on nitrogen conservation and heavy metals immobility during pig manure composting. *Chemosphere* [online]. 2010, **78**(9), 1177–1181 [vid. 2019-05-16]. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:[10.1016/J.CHEMOSPHERE.2009.12.029](https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2009.12.029)
- [6] BASU, Prabir. Chapter 6 - Tar Production and Destruction. In: Prabir B T - Biomass Gasification BASU PYROLYSIS AND TORREFACTION (SECOND EDITION), ed. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction Practical Design and Theory* [online]. Boston: Academic Press, 2013, s. 177–198. ISBN 978-0-12-396488-5. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396488-5.00006-X>
- [7] DIPPLE, ANTHONY. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Carcinogenesis. In: [online]. 1985 [vid. 2019-05-16], s. 1–17. Dostupné z: doi:[10.1021/bk-](https://doi.org/10.1021/bk-)

- [8] JONKER, Michiel T O a Albert A KOELMANS. Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls to Soot and Soot-like Materials in the Aqueous Environment: Mechanistic Considerations. *Environmental Science & Technology* [online]. 2002, **36**(17), 3725–3734. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es020019x
  
- [9] MANNINO, Maria Rosaria a Santino ORECCHIO. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust matter of Palermo (Italy) area: Extraction, GC–MS analysis, distribution and sources. *Atmospheric Environment* [online]. 2008, **42**(8), 1801–1817 [vid. 2019-05-16]. ISSN 1352-2310. Dostupné z: doi:10.1016/J.ATMOSENV.2007.11.031
  
- [10] BASU, Prabir. Chapter 3 - Biomass Characteristics. In: Prabir B T - Biomass Gasification BASU PYROLYSIS AND TORREFACTION (SECOND EDITION), ed. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction Practical Design and Theory* [online]. Boston: Academic Press, 2013, s. 47–86. ISBN 978-0-12-396488-5. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396488-5.00003-4
  
- [11] EPA, US. *Priority Pollutant List* [online]. nedatováno [vid. 2019-05-16]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>
  
- [12] BASU, Prabir. Chapter 4 - Torrefaction. In: Prabir B T - Biomass Gasification BASU PYROLYSIS AND TORREFACTION (SECOND EDITION), ed. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction Practical Design and Theory* [online]. Boston: Academic Press, 2013, s. 87–145. ISBN 978-0-12-396488-5. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396488-5.00004-6